

194

日本結晶 学会誌



刊の辞

報告]

性結晶における配向性および回転性の不整

仁田 勇……………5

全結晶の構造の研究について

アンドレ・ギニエ

土井 健治 訳……………18

ックス]

ン化鉄の結晶構造と磁性

岡崎 篤……………30

七シオンカメラとその最近の発達

銅沼 芳郎……………33

組成の変化と珪酸塩の構造

竹内 慶夫……………36

創刊号



日本結晶学会

1959 Nov. VOL. 1, No. 1, 2

〔談話室〕

Pepinsky 研究室のこと	星 堃 禎 男	40
ヨーロッパの研究室訪問記	細 谷 資 明	44
我国における結晶学の衰退	定 永 岡 一	50

〔新製品紹介〕

島津製作所製マイクロカメラ及びMDX-2型 分析用X線発生装置		52
理学電機株式会社製 "Geigerflex" 用新型 ゴニオメーター		53

〔新刊書〕

Martin J, Buerger ; Vector Space	竹 内 慶 夫	55
ニュース		56
会 報		68
表 紙	スピネルの構造	

結晶学会 10 周年を迎えて*

藤 原 武 夫

本日ここに日本結晶学会創立10周年記念の催しを開催致し、会員諸氏とその慶びを共に致しますことは、私の最も欣快と致す処であります。

顧みますれば、戦後諸事未だ不自由を極めておりました 1948 年、当時アイルランド・ベルファーストのクイーンズ大学に在職しておられましたエヴァルト博士は、国際結晶学連合の創設についての情報を伝え、我国も近い将来に同連合に加盟するよう述べた書簡を、故西川正治博士に寄せられたのであります。ここにおいて、直ちに西川博士を中心として、結晶学の研究に携わる者相集まり、日本学術会議内に結晶学研究連絡委員会を設置する運動を開始致しました。そして数次に亘る会合討議の末、翌 49 年半ばに至り 17 名の委員を以て同研究連絡委員会が発足し、同年 6 月 25 日に上野の学術会議において、その第一回会議を開催致したのであります。本会創立の出発点となったのは、実にこの結晶研連の第 1 回会議でありまして、同会議において、研究連絡の国内の対象として、また同研究連絡委員会の選挙母体として本会を創立すべきことが決議せられたのであります。

さて、この会議の後、その決議に従って、直ちに本会創立の準備委員会が構成せられ、学会構成並びに運営の基本方針が討議されました。そこでは、この学会がやや特殊な中間領域をその対象とし、かつまた以後国際的に活動することが期待せられておりましたので、会員の資格を厳にする方針が採られ、各地区分担の準備委員よりの会員候補者の推薦を経て、計 102 名の創立会員が選ばれ、更に諸種の準備を完了して、1950 年 5 月 13 日に、この東京大学理学部 2 号館大講堂において創立総会を開催する運びとなったのであります。

ここで皆様はお気づきのことと存じますが、このように本会の形式的な創立は 1950 年でありますので、その意味からは本年は 9 周年目にあたるのでありますが、既にお話し致しました処からおわりの如く、本会創立の実際的な活動が開始された時から起算すれば、本年がその 10 周年にあたることになりますので、ここにその実を採り今回この記念事業を行うわけであります。

さて、本会の創立総会においては、会則が決定せられ、また西川博士を初代会長に推して、ここに本会はその活動を始めたのであります。この本会創立のことは国際結晶学連合の機関誌アクタ・クリスタログラフィカにも報告せられ、本会の存在は創立後間もなく世界に広く知られるに至りました。その後、伊藤貞市および仁田勇両氏を二代および三代の会長に迎え、X 線懇談会発行の雑誌“X 線”を本会機関誌として、本会はその発展の歩みを進めて行ったわけでありますが、この間本会が行って参りました諸事業の中でも、そ

* 1959 年 9 月 11 日 東京大学理学部 2 号館大講堂における日本結晶学会創立 10 周年記念会長講演

の最も微特的なものとして、ここには本会が、直接或は間接に果してきました国際協力活動を挙げねばなりません。すなわち、本会は国際結晶学連合第2回総会以来、3年毎の総会には必ず本会代表を派遣し、また日本学術会議より派遣される代表に種々の援助を与えて参りました。そして国際結晶学連合によって、本会は我国において同連合の諸事業を分担すべき団体に指定せられ、その機関誌アクタ・クリスタログラフィカの普及のため本会会員には割引購読の特典が与えられ、また本会会員はすべて世界結晶学者名簿に登録されてその所属および専門分野などは各国の学者に紹介せられております。更に学術会議の改選にあたっては、本会は会員による選挙によって結晶学研究連絡委員会委員候補者を同会議に推薦して、選挙母体としての責任を果して参りました。そしてこの間、終始変らざる熱情或は御理解をもって、本会のこれらの活動に御支援を戴きました会員諸氏並びに経済界の各位に対しここに改めて厚く御礼申し上げる次第であります。

斯くの如く、本会はその特徴を発揮しつつ発展し、会員数も当初の 102 名より現在の 235 名に増加を見たのでありますが、この間には本会は数々の悲しむべき事態にも直面して参りました。それは神津倅祐、本多光太郎両名誉会員、西川前会長を始め、7 名に及ぶ会員が他界せられたことであります。これらの碩学或は前途有為の学徒を失いましたことは、いづれも本会にとりまして誠に大きな損失であります。中でも本会創立の中心であられた西川先生が、文化勲章御受賞後、日ならずしてこの世を去られましたことは、我々一同にとりたとえ得べきもなき悲しみでありました。先生にして、もしこの学会の 10 周年記念の催しに御出席を戴くことを得ていたならば、我々の喜びはもとより、先生にもさぞ御満足を戴けたことと心から残念に存じております。私はここに本会を代表して、謹んで西川先生を始めこれらの物故会員の御冥福を祈り、これら先達の志をついで本会今後の発展のために微力を捧げることを誓うものであります。

かくて本会は現在に至りましたが、この 10 年の間の我国の結晶学の大きな進歩に鑑み、将来に向ってより以上の発展を期するため、過去 1 年半に亘り関係者一同は本会の性格を根本的に再検討し、その結果については逐一全会員の御意見を承って参りましたが、その具体化として本年 4 月の総会では従来の会則を大幅に改正した新定款が承認せられ、ここに本会はその第二の発展段階を迎えるに至りました。何分にも現在はその新たな段階の生みの苦しみを続けている時期でありまして、未だすべての計画が軌道に乗るまでには至らず、新しい会誌の発刊も予定よりはやや遅れてはありますが、これも近々実現する見通しが立って参っております。そしてここに迎える一連の記念の催しの第一は、本日および明日の記念講演会でありまして、本日の仁田教授の御講演に続いて、明日は遠くフランスより本会の賓客としてお招きしましたアンドレ・ギニエ教授に御講演をお願い致すことになっております。また記念事業の第二としては、本年 11 月上旬大阪大学において、本会と米国ペンシルヴェニア州立大学のグロート・インスティテュートとの共催で、結晶学に関する国際シンポジウムを開催致します。会員諸氏には、どうかこれらの催しに御参加下されて本会の創立 10 周年祝賀の慶びを分たれ、また本会の将来の一層の発展に御協力下さいますようお願い申し上げます。この挨拶を閉じることに致します。

創 刊 の 辞

今回、日本結晶学会創立 10 周年記念事業の一つとして、ここに本会機関誌“日本結晶学会誌”を創刊致す運びとなりましたことは、我々会員一同が心からそのよろこびとする処であります。

顧みれば、過去数ケ年に亘り、本会は雑誌“X線”をその機関誌としてまいりました。

この雑誌は、会員諸氏がよく御存知のごとく、大阪大学理学部内の X 線懇談会をその発行者とする特色豊かな学術誌でありまして、その価値は、国内は元より、海外においても高く評価されておったのであります。しかしながら、本会とは密接不離の関係にあるとはいえ、一応別個の団体である X 線懇談会の発行する同誌を本会機関誌とするということは、これあくまで当時の情勢に基づく便宜的な処置でありまして、いつかは本会自身がその機関誌を独自の立場において編集刊行すべきことが期待されていたのであります。

このような情勢下において、本会誌の創刊計画を促進する直接の動機となったのは、一昨年秋に本会幹事会に対し行われた渡辺得之助君の提案でありました。すなわち、同君は X 線懇談会において“X線”を引続き刊行することが困難な現情に鑑み、これを廃刊とし得る何等かの方法の考慮を求めたのであります。この提案に基づいて研究の結果、幹事会は本会評議員会に本会会誌創刊に関する審議を求めることに決定し、翌 1958 年 4 月の評議員会においては、“会誌発行および会則改正に関する調査委員会”（委員：小川四郎、定永両一、高木佐知夫、渡辺得之助）の設置が決定せられました。この委員会は会員諸氏からのアンケートその他の各種必要事項の調査を行った上で、本会にとって会誌をこの時期に創刊することが極めて有意義であるとの結論を得、またそれを可能ならしめる会則の改正並びにそれに伴う本会の運営方針の変革についての基本的なデータの蒐集を完了したので、評議員会は同年 10 月にこの委員会を解散し、新たに会誌発行計画立案委員会（委員：上田良二、定永両一、三宅静雄、渡辺得之助）を設置して会誌に関する詳細な審議を委ねたのであります。

この委員会においては、会誌の内容、体裁、発行回数等について極めて慎重な討議が繰返されたのでありまして、その結論は、総合報告、トピックス、ニュースなどを主とし、本会会員に内外の結晶学界の現情を要領よく伝えることを目的とした邦文誌を年 3 回発行すること、および研究発表を主とした欧文誌を近く発刊し得るよう更に研究を重ねることの二点に要約し得るものであります。

上の結論に従って、本年 4 月開催の評議員会および本会総会において、本誌創刊の件が最終的に決定せられ、三宅静雄君を委員長とし、定永両一、高木佐知夫、竹内慶夫、渡辺得之助諸君を委員とする創刊号編集委員会が構成せられて、ここに本会創立 10 周年記念の最も意義深いこの企を実現し得ることになったのであります。

以上によって明かなごとく、本誌は本会の今後の発展の基礎となるものであり、広く多方面に亘る学問分野の中間領域でありまた固体および液体・気体の諸研究の基礎的な部門

である結晶学の最近の進歩を読者に伝えんとするものでありますので、その創刊の意義は極めて大きいものがあることを確信致します。それとともに、上述のごとき慎重な諸準備を経た後にその発刊を見るに至ったものではありますが、なおかつ幾多の点につき今後の編集発行に困難を来すことが予想されます。それゆえ、会員諸氏には、本誌が今後いよいよ充実の歩みを進め、真にその名に価する実を得ますよう、多大の御支援をお願い致します次第であります。

1959 年 9 月 12 日

日本結晶学会会長 藤 原 武 夫

〔総合報告〕

分子性結晶における
配向性および回転性の不整

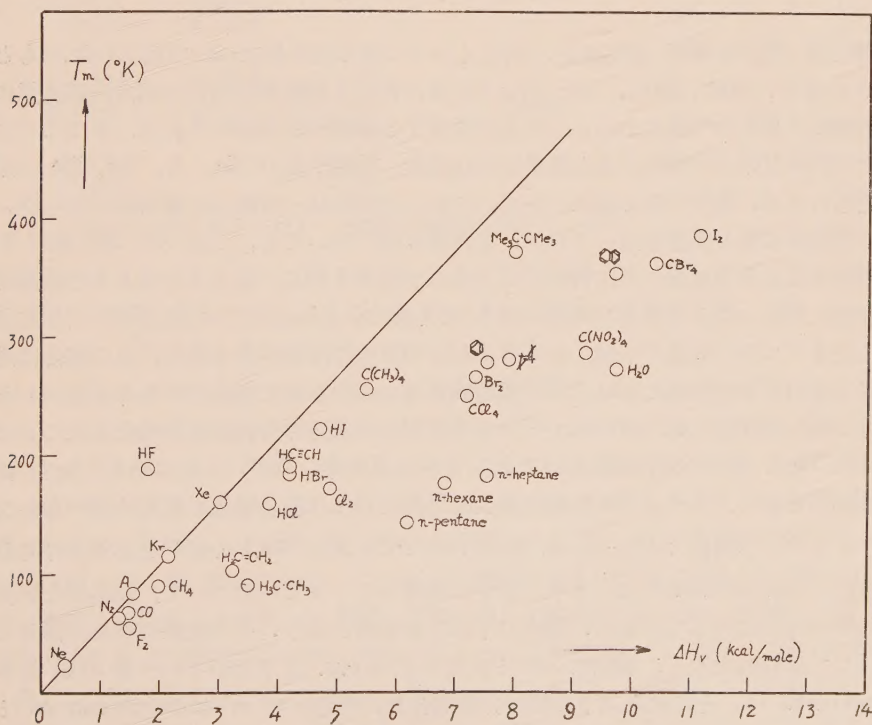
仁 田 勇

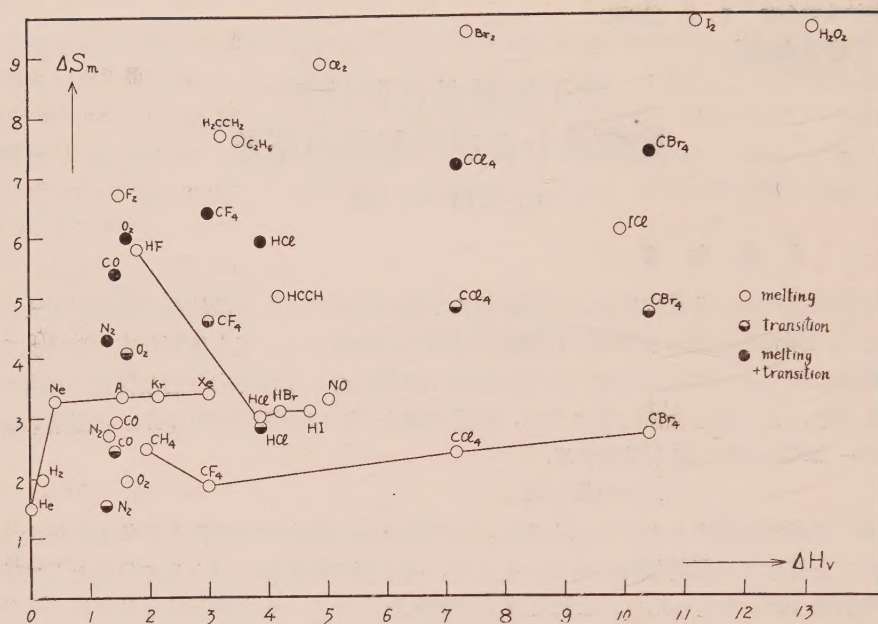
ま え お き

分子性結晶における配向性および回転性の不整を研究することは結晶の物理学および化学にとって興味あるばかりでなく、液体の物理学と化学にとっても重要な事である。この問題に対する一つの入口は、分子性結晶の融点についての熱力学的な特色の考察にあるであろう。よく知られているように、結晶の融点 T_m は融解の潜熱 ΔH_m と融解のエントロピー ΔS_m に次の如く関係する。

$$T_m = \Delta H_m / \Delta S_m$$

また多くの経験の教えるところによると、分子性結晶の融点は分子間の凝集力が增大するにつれて上昇する一般的傾向がある。そこで、分子間の凝集力のおよその尺度として液相の蒸発潜熱 ΔH_v をえらんで、これと T_m の関係を、いくつかの典型的な分子性化合物について図示してみると、第1図のようになる。

第1図 $T_m - \Delta H_v$ 関係

第 2 図 $\Delta S_m - \Delta H_v$ 関係

第 2 図には ΔS_m と ΔH_v の関係を、同じくいくつかの化合物について図示した。もとより、この場合、 ΔH_v 、 ΔH_m 、 ΔS_m のような量は何れも相転移の両側の相の内部状態に相対的に関係するものであるから、この点に注意する必要があるわけである。さてこのような熱力学的特色の点で事情が最も簡単なのは当然、単原子性の Ne, Ar, Kr, Xe の系列と考えられるが、事実、第 1 図において、これらの結晶は一直線上に規則的に並び、しかもその直線は殆ど原点を通過しており、また第 2 図においても、これらの ΔS_m 値は 3.36 e.u. 程のほぼ水平な直線の上に横わっているのが認められる。従ってこのような結晶を考察の標準にえらぶことは適当と考えられる。第 1 図に示されるように、殆どすべての結晶の点は上記希ガス系の直線の下側にあるが、ただ HF のみは例外的である。この例外は恐らく HF の液相および気相における分子種の異常なものの存在に関係するものと思われる。

一方 ΔS_m に関しては、Walden¹⁾ はある限られた範囲の芳香族化合物などについて、 $\Delta S_m \sim 13.5$ e.u. 程の一定な値が示されることをみとめているが、これは恐らく無意義なものではあるまい。このような結晶の近代的な例としては結晶構造の詳しく調べられているナフタリン、空間群： $C_{2h}^4 - 2_1/n$ 、融点： 80.1°C 、 ΔS_m ： 13.1 e.u.²⁾ などがあげられよう。更に、Timmermans³⁾ は、多原子分子の融解エントロピーについて、総括的な研究を比較的早い時代に行っているが、融点の下になお転移があり、その転移の潜熱が融解の潜熱に比して比較的大きく、融解のエントロピーが 5 e.u. よりも小さい一群の結晶を、Timmermans は、その融点以下の相の力学的性質の特色から *cristaux plastiques* と名付けた。更に、彼はこの種の相が対称性の高いものであるところから、分子は結晶格子内

第I表 準単原子分子の結晶

分子	融点 (ΔS_m)	相 I 単位格子	転移点 (ΔS_{tr})	相 II	備考
Ne	24.57°K (3.26)	f.c.c.(4) 4.53kX	—	—	—
A	83.85°K (3.35)	f.c.c.(4) 5.43kX	—	—	—
Kr	115.95°K (3.37)	f.c.c.(4) 5.68kX	—	—	—
Xe	161.3°K (3.40)	f.c.c.(4) 6.22kX	—	—	—
HF	190.09°K (5.756)	<i>Bmmb</i> (4) 3.42, 4.32 5.41A	—	—	—
HCl	158.94°K (2.99)	f. c. c. (4) 5.46kX	98.38°K (2.89)	斜方(4)	NMR
HBr	186.28°K (3.09)	f. c. c. (4) 5.76kX	116.9°K (0.734)	—	NMR, 相. III (斜方)
HI	222.36°K (3.08)	f. c. c. (4) 6.18kX	125.68°K (2.0)	—	NMR, 相. III
H ₂ O	273.16°K (5.26)	<i>P6₃/mmC</i> 4.57, 7.35kX	—	—	NMR
H ₂ S	187.63°K (3.03)	等軸(4) 5.778kX	103.54°K (3.53)	—	—
NH ₃	195.40°K (6.92)	等軸(4) 5.22kX	—	—	—
PH ₃	139.38°K (1.94)	f. c. c. (4) 6.31kX	88.12°K (1.32)	—	—
CH ₄	90.66°K (2.48)	f. c. c. (4) 5.89kX	20.50°K (0.76)	—	NMR
SiH ₄	88.5°K (1.80)	—	63.5°K (2.32)	—	—

f. c. c. は面心立方格子をあらわす。NMRは核磁気共鳴をあらわす。

結晶構造をとり上げてみよう(第1表)。このような準原子は、たとえば、第2周期では HF, H₂O, NH₃, CH₄ であって、あらくたとえれば球状の原子に1箇, 2箇, ……の水素原子にあたる突出部をそなえた形のものといえよう。

ハロゲン化水素の結晶相では, HF の結晶構造が阿閉および Lipscomb⁵⁾ によって決定された。これは斜方結晶であって, …HF…HF…HF…のジグザグの水素結合鎖が結晶内につくられている。この FHF の水素結合は F 原子間に2箇の半水素原子 $\frac{1}{2}$ H が配置された一種の平均構造である。この2箇のH原子の席の間をH原子が往来する動的な変化は一般に温度の上昇に従って活潑になるものと想像されようが, 上のX線の結果では一様な分子回転からは遠い状態である。この結晶の融解エントロピーは $\Delta S_m = 5.756$ e.u. であって, 希ガスの場合より大きい。HCl, HBr, HI の結晶については, 比熱⁶⁾, 誘電率⁷⁾, 核磁気共鳴⁸⁾ などの実験が行われてきていることはよく知られている⁹⁾。これらの結晶では, 融点以下に2種あるいはそれ以上の相がみとめられているが¹⁰⁾, この小篇ではすべて相を融点から下の方へ数えて, それぞれ I, II, III などとしておくことにする(第I表)。

で回転をしているものと想像した。

この小篇では, 最初にのべた希ガス系列を標準のものとして, Timmermans の考え方を生かしながら, 簡単な分子性結晶の配向性および回転性不整につき, 多少とも系統的な結晶化学的な考察を行ってみたい。

準単原子分子の結晶

単原子分子 Ne から Xe に至る系列の結晶の融点に関する熱力学的の特色はすでにのべた。この融点以下の結晶構造はよく知られているように, 立方面心格子, 最密詰込み型である。これらの単原子分子に関係させて, H. G. Grimm⁴⁾ のいわゆる準原子 (pseudo-atom) である水素化物の

上の HF の場合から考えると、これらの化合物の最も低温の相は、HF の結晶構造と多少とも共通の特色をもった、分子双極子能率あるいは水素結合に関係する構造のものと想像される。他方、融点下の相 I ではいずれも立方面心格子で、統計的分子対称性の高い不秩序の構造であり、その融解エントロピーは $\text{HCl} : 2.00$, $\text{HBr} : 3.09$, $\text{HI} : 3.08 \text{ e.u.}$ であって、希ガスの場合よりも小さい。

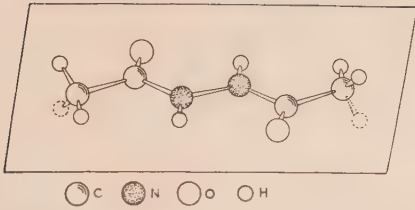
H_2O , H_2S , H_2Se の系列にうつると、 H_2O の相 I はよく知られている通り、水素結合に支配された立体網目構造のものであり、 $\text{OH}\cdots\text{O}$ の水素結合では酸素原子間に 2 箇の席に $\frac{1}{2}\text{H}$ がはいる平均構造のものである¹¹⁾。この相 I の融解エントロピーは $\Delta S_m = 5.26 \text{ e.u.}$ であって、希ガス値より大きい、氷の中の H の運動については核磁気共鳴の実験がある¹²⁾。 H_2S , H_2Se には相 I 以外の相も存在が知られているが、相 I の構造はよく知られていない(恐らく立方最密詰込み型)。融解のエントロピーは $\text{H}_2\text{S} : 3.03$, $\text{H}_2\text{Se} : 2.88 \text{ e.u.}$ であって、この傾向は HCl , HBr , HI の場合と似ており、相 I が高い統計的対称の、配向性ないし回転性不整をもった構造のものであることを示唆する。核磁気共鳴の実験も水素原子の運動を示している¹³⁾。

次に NH_3 の相 I については、これは立方単位格子に 4 箇の分子を含むとされているが、この相の融解エントロピーは $\Delta S_m = 6.92 \text{ e.u.}$ と著しく大きく、分子の配向ないし運動の乱れ方は HCl , H_2S などの相 I とは多少異なることが想像され、核磁気共鳴の研究¹⁴⁾では分子軸のまわりの回転が考えられている。これに対し、 PH_3 の相 I の ΔS_m は 1.94 e.u. で著しく小さい。この物質の場合、なお 3 箇の相転移が知られており、それらの転移エントロピーと ΔS_m の総和は 5.23 e.u. となる。

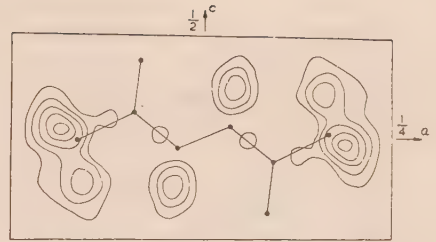
CH_4 については相 I と相 II とが知られ、相 I は立方面心の最密詰込み型であり、Alpert¹⁵⁾の核磁気共鳴の実験によれば、相 I では分子は殆ど自由回転をなすものと想像されている。なお、核磁気共鳴の実験¹⁶⁾によれば CH_4 の相 I では分子の回転ばかりでなく、分子の自己拡散が著しいと認められる。この事柄は $\Delta S_m = 2.48 \text{ e.u.}$ が希ガス値よりも小さいことの一つの理由となるであろう。この点は他の結晶の場合の ΔS_m 値の考察にもあてはまる場合が多いものと考えられる。

ここで、メチル基の回転について、私共の研究室における一つの経験を述べておきたい。最近、新谷* はジアセチルヒドラゼン $\text{OCCH}_3\text{NH}\cdot\text{NHCH}_3\text{CO}$ の無水物の結晶構造を解析したが、この結晶においては、メチル基中の 2 箇の水素原子を除き、分子中の原子はすべて一つの対称面に横わり、分子の半分は他の半分と対称心によって結ばれている。この分子のメチル基の水素の位置はフーリエ級数法の電子密度 D 合成の図上に明らかにみとめられ、3 箇の H 原子中の 1 箇は上に述べた対称面上に横わり、他の 2 箇はこの対称面の両側にはなれて対称的に配置されていることが判る。この分子の形態および D 合成の図は、それぞれ第 3 図および第 4 図に示されている。この第 4 図からは結晶中のメチル基は上の位置に静止しているかのような印象がえられる。ところが他方、プロトン磁気共鳴の実験¹⁷⁾の結果(第 5 図)では、吸収線の巾ないし二次モーメントの値からすると、上の

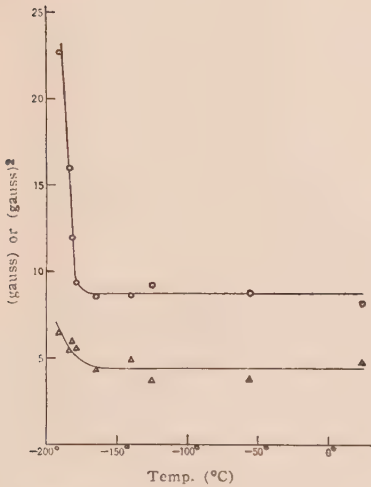
* 新谷隆一、近く発表の予定



第3図 ギアセチルヒドラゼンの結晶内分子の形態



第4図 ギアセチルヒドラゼン無水物結晶の二次元 D 合成図



第5図 ギアセチルヒドラゼン無水物結晶の NMR

X 線の実験の温度で既にメチル基が C—C 結合のまわりに回転的再配向(束縛回転)を行っていることが示される。このような事情はX線解析の水素原子位置の決定の際にその解釈に注意を要することを教える。

二原子分子および関連分子の結晶

ハロゲン分子は化学的に簡単な二原子分子であって、 Cl_2 , Br_2 , I_2 はすべて C_{2v} の空間群対称をもつ結晶で、1 箇の原子は同一の分子の中の他の原子のほかにも、隣接分子の 11 箇の原子によってかこまれ、配位数の上では最密詰込み型と同じである。この結晶における分子配向は融点にいたるまで殆ど一定に保たれておる

ものと考えられるが、その融解エントロピーは第II表に与えられているように、希ガス値からは遙かに大きく約 9 e.u. 程である。準原子 OH , NH_2 , CH_3 の作る“二原子分子”については、過酸化水素¹⁸⁾ $\text{HO}\cdot\text{OH}$, ヒドラゼン¹⁹⁾ $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}_2$ の結晶構造はすでに決定せられており、いずれも分子間水素結合をもつ構造のものであることが知られている。この中、前者の融解エントロピーは 9.29 e.u. と与えられている。エタン $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_3$ の相 I は六方晶系のもので、 ΔS_m は 7.63 e.u. であり、このエントロピーの値からすると配向性ないし回転性の不整は著しく高度のものとは想像されない。

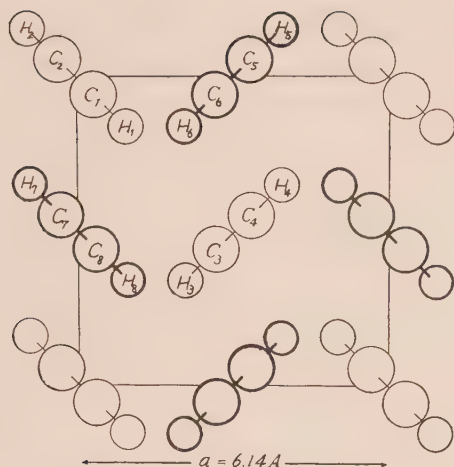
O_2 については、結晶相は3種知られているが、相 I の融解エントロピーは 1.95 e.u. であって、希ガス値より著しく小さい。 O_2 に関連した準原子 NH , CH_2 の“二原子分子”については資料が充分でない。

N_2 については2種の結晶相が知られ²⁰⁾、相 I は六方最密詰込み型の配列といわれ、融解のエントロピーは 2.729 e.u. であり、軸比の点からも分子配向が高度の統計的対称を示すような構造のものと考えられる。相 II は面心立方の単位格子に4箇の分子の重心が配置され、分子の配向は4箇の分子軸がそれぞれ4種の体対角線の方向に規則正しく向いて

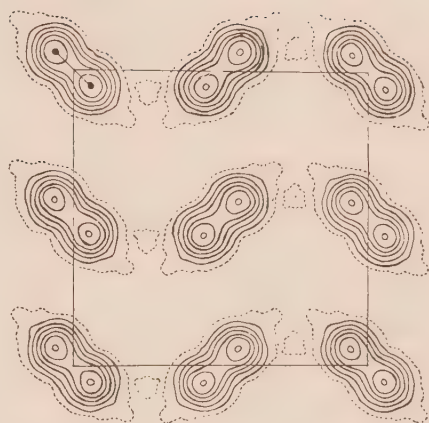
第II表 二原子分子及び関連分子の結晶

分子	融点 (ΔS_m)	相 I 単位格子	転移点 (ΔS_{tr})	相 II	備	考
Cl ₂	172.16°K (8.89)	<i>Ccma</i> (4) 4.50, 6.29, 8.21Å	—	—	—	—
Br ₂	265.9°K (9.48)	<i>Ccma</i> (4) 4.48, 6.67, 8.72Å	—	—	—	—
I ₂	386.8°K (9.67)	<i>Ccma</i> (4) 4.795, 7.255, 9.780 Å	—	—	—	—
HOOH	271.2°K (9.29)	<i>P4₂1</i> (4) 4.06, 8.00Å	—	—	—	—
H ₂ NNH ₂	274.7°K (—)	<i>P2₁/n</i> (2) 3.56, 5.78, 4.53Å 109.5°	—	—	—	—
CH ₃ ·CH ₃	89.89°K (7.603)	<i>C</i> $\frac{6}{m}$ <i>mc</i> (2) 4.46, 8.19(kX)	—	—	—	—
N ₂	63.14°K (2.729)	<i>P$\bar{3}m$</i> (2) 4.039, 6.670Å	35.61°K (1.536)	<i>Pa3</i> (4) 5.66 Å	$Q = 1.27 \times 10^{-26}$ esu	
CO	68.09°K (2.933)	<i>P$\bar{3}m$</i> (2) 4.11, 6.79Å	61.55°K (2.457)	<i>Pa3</i> (4) 5.63 Å	$S_o = 1.1$ e. u. $\mu = 0.11$ $Q = 1.6 \times 10^{-26}$ esu	
HCCH	191.7 (5)	<i>Pa3</i> (4) 6.14Å	132°K	斜方	$Q = 5.3 \times 10^{-26}$ esu	
HCN	259.92°K (7.73)	<i>I4mm</i> (2) 4.63, 4.34Å	170.41°K (0.02)	<i>Imm</i> 4.13, 4.85, 4.34 Å	$Q = 7.7 \times 10^{-26}$ esu	
CO ₂	216.5°K (9.35)	<i>Pa3</i> (4) 5.62Å	—	—	$Q = 3.1 \times 10^{-26}$ esu	
OCS	134.34°K (8.411)	<i>R3m</i> ? 4.08Å, 98°58'	—	—	$Q = 2.9 \times 10^{-26}$ esu	
CS ₂	161.1°K (6.52)	正方? 8.12, 3.77Å	—	—	$Q = 3.1 \times 10^{-26}$ esu	
N ₂ O	182.30°K (8.574)	<i>Pa3</i> (4) 5.77Å	—	—	$Q = 4.4 \times 10^{-26}$ esu	

いる構造が確かのである。この構造で分子の配向を支配するものは分子の電気四極子能率と考えられる。この点については Jansen, de Wette らの研究がある²¹⁾。N₂の相 II の構造はアセチレン HC≡CH の相 I の構造と同じ種類のものであることは興味がある。この後の結晶の構造は菅原ら²²⁾により単結晶を用いて決定せられ、フーリエ級数法により電子密度の二次元投影図もとめられた。第 6 図および第 7 図はこの結晶構造の二次元的な説明図および電子密度投影図である。アセチレンの場合、融点までこの構造がとられるのは分子の四極子能率が窒素よりも大きいところにあるであろう。更にこの構造はすでによく知られている CO₂ の結晶構造にほかならないので、直線的な四極子分子について同一系統の構造をとるものがあることが認められるわけである。



第6図 アセチレン結晶の構造



第7図 アセチレン結晶内の電子密度分布

四面体的分子の結晶

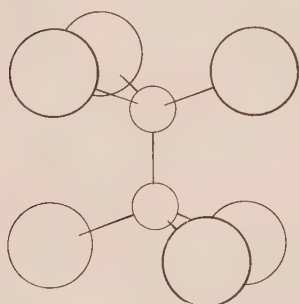
四面体的分子としてはテトラハロゲンメタンが考えられる。 CCl_4 , CBr_4 , CI_4 の相 I についてはこれまで確定的な構造決定が与えられなかったようにみえるが、最近 CCl_4 については立方面心の単位格子に 4 箇の分子を含む構造で、結晶中では配向性ないし回転性の不整が相当高いようにいわれている²³⁾。事実、 CCl_4 の融解エントロピーは $\Delta S_m = 2.4 \text{ e.u.}$ で、希ガス値より著しく小さい。ただし、古く行われた液態の CCl_4 の X 線回折像の解析²⁴⁾ によると、このものの液体を自由に立体的に回転する独立な CCl_4 分子の集合とみる単純なモデルでは回折強度分布をよく説明することができないことを認めているので、この点注意を要する。さて、四面体的分子に電気的な四面体的八極子を考え、その能率が充分大きいとすると、結晶は四面体の配向がすべて平行となり、その配列は立方体心格子的なものと想像される。そしてもしこの能率がさほど大きくなければ四面体の平行逆平行の配向性不整を生ずるか、あるいは回転性の不整を生じ、同時に分子重心の配列は立方面心型になるものと予想される。第 III 表には四面体的分子の結晶について若干の資料を掲げた。この表中の CBr_4 相 I の構造は確定的のものではない。

$\text{C}(\text{CH}_3)_4$ の相 I は立方面心型の単位格子に 4 箇の分子を含む。相 II → 相 I の転移エントロピー ΔS_{tr} は 4.4 e.u. であり、相 I の融解エントロピー ΔS_m は 3.033 e.u. であって、配向性ないし回転性の不整が想像される。Moncs と Post²⁵⁾ によると、結晶の X 線回折の温度因子定数は大きく、反射強度は分子の球状自由回転で一応説明される。また核磁気共鳴の実験²⁶⁾²⁷⁾ によっても分子の回転的運動の著しいことが認められており、分子の自己拡散²⁷⁾ も著しいことが認められている。 $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ の CH_3 基を順次 Cl で置換した $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{C}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$ の相 I では ΔS_m がそれぞれ $2.2, 3.25, 4.5 \text{ e.u.}$ であり、 $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ は立方面心の単位格子に 4 箇の分子を含む、配向性ないし回転性不整をもった構造のものであり、他の 2 化合物もこれに準ずるものと考えられる。これらについ

規則な配向ないし回転の運動をなし、結局、結晶分子は統計的に O_h-m3m の高い対称に達する。この相 I は前の 2 例と異なり立方面心格子の重心配列をする。このような相 I の分子と分子配列の高対称に対応して、融解エントロピーは $\Delta S_m: 3.16 \text{ e.u.}$ と希ガス値にちかい。

八面体的分子の結晶

八面体的分子の簡単な例としては SF_6 のようなものが考えられるが、この化合物の結晶構造はまだ知られていない。しかし C_2Cl_6 の気体分子については電子回折から、 $D_{3d}-3m$ の形態が知られており⁴¹⁾この種のエタン誘導体やそれに準ずるものでは大体八面体にちかい形態(第11図)をもつものとみられるが、このような一群の化合物の相 I には共通した結晶構造上の特色がみられる点で興味がある。第IV表はこのようならくって八面体的な分子の結晶に関する資料を示したものである。



第11図 準八面体的分子形態

ヘキサクロルエタン C_2Cl_6 は3種の相が知られ、相IIIは斜方、相IIは単斜の結晶で、後者は 5.7 e.u. のエントロピー変化で立方結晶の相Iに転移し、更に 185°C で融点に達し、融解エントロピー $\Delta S_m=5.5 \text{ e.u.}$ を示す。⁴¹⁾⁴²⁾⁴³⁾この相IについてのX線的研究⁴¹⁾⁴²⁾⁴³⁾

第IV表 八面体的分子の結晶

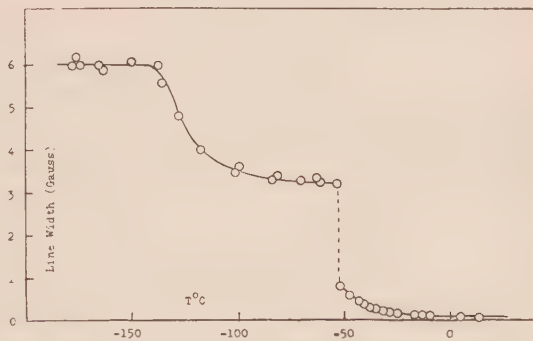
分子	融点 (ΔS_m)	相 I	転移点 (ΔS_{tr})	相 II	備	考
SF_6	222.5°K (5.40)	—	94.26°K (4.07)	—	—	
$\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{CCl}_3 (\bar{3}m)$	458°K (5.5)	b. c. c. (2) 7.43Å	344.6°K (5.7)	単斜?	相 III (斜方)	
$\text{Br}_3\text{C} \cdot \text{CBr}_3$	—	b. c. c. (2)	—	$Pnma(4)$	—	
$\text{Me}_3\text{C} \cdot \text{CMe}_3$	373.7°K (4.82)	b. c. c. (2) 7.69Å	148°K (3.13)	—	NMR	
$\text{Me}_2\text{ClC} \cdot \text{CClMe}_2$	434°K	b. c. c. (2) 7.58Å	161°K	—	—	
$\text{Me}_3\text{C} \cdot \text{CMe}_2\text{Cl}$	408°K	b. c. c. (2) 7.62Å	127°K 134°K	—	—	
$\text{Me}_3\text{C} \cdot \text{CMeCl}_2$	424°K	b. c. c. (2) 7.58Å	178.3°K	—	—	
$\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{CMe}_2\text{Cl}$	446°K	b. c. c. (2) 7.4Å	211.0°K 233.5°K	—	—	
$\text{Me}_3\text{Si} \cdot \text{SiMe}_3$	287.6°K (2.51)	b. c. c. (2) 8.47Å	221.9°K (10.5)	—	NMR	

によれば、これは立方体心格子で、2箇の分子が含まれ、構造はC—C軸を4箇の体対角線の方向に略々むけた不秩序の配向のものが最も確からしい。この構造は準八面体的な分子の London 力と斥力の空間分布によるものと察せられる。なお、 $C_2(CH_3)_6$ ⁴⁴⁾ もその相 I は C_2Cl_6 の相 I と同じ構造であり、化学的に対称性の低いメチル、クロロ混合型の置換体も同じ構造である。すなわち、そのような例は $(CH_3)_2ClCCCl(CH_3)_2$ ⁴⁵⁾ $(CH_3)_3CC(CH_3)Cl_2$ ⁴⁶⁾ $CC(CH_3)_2Cl$ ⁴⁷⁾ $Cl_3CC(CH_3)_2Cl$ ⁴⁸⁾ のそれぞれの相 I に見られる。これらの中、 $(CH_3)_2ClCCCl(CH_3)_2$ についての誘電的測定⁷⁾ はかなり以前に行われ、相 I での分子回転を結論していることを付加しておこう。

$(CH_3)_6Si_2$ は $(CH_3)_6C_2$ と化学的に相似した化合物であるが、Si—Si 結合間隔が C—C 結合間隔より大きいので、同じく $D_{3d}-\bar{3}m$ の対称に準ずるものとしても、正八面体的形態からは一層ずれているものと想像される。私共の研究室における測定によると、このデシラン誘導体はすくなくとも2種の結晶相を示し、相IIから相Iへの転移は $-51.3^\circ C$ で、転移エントロピーは 10.5 e. u.、相Iの融点は $14.5^\circ C$ で、融解エントロピーは 2.51 e. u. であって、希ガス値よりかなり小さい。X線解析では、相Iは上の諸化合物と同じく立方体心型の分子重心配列をなしており、配向性ないし回転性の不整が著しいものと認められる。単結晶の単色ラウエ写真には散漫散乱の斑点がみとめられ、この斑点の強度を前述の松原の計算式を用いて、隣接分子間の配向の相関関係に基いて説明する企ても試みられた。⁴⁹⁾ 更に行俊、菅、関、伊藤⁵⁰⁾ は $-180^\circ C$ 辺から $+20^\circ C$ 辺にいたる温度領域で核磁気共鳴の測定を行い、共鳴吸収線の巾および二次モーメントの温度による変化やスピン・格子緩和時間 T_1 の温度による変化をもとめた。この結果、この化合物の結晶は、液態空気の温度からすでにメチル基が

Si—C 結合軸のまわりに回転再配向をしているものとみられ、この回転の活性化エネルギーは 5.7 kcal/mole ともとめられる。更に、 $-120^\circ C$ 付近から多少急に吸収線の巾ないし二次モーメントの値が減少しているのは、Si—Si 軸のまわりの $Si(CH_3)_3$ 基の回転(再配向)によるものと説明され、この運動に対する

活性化エネルギーは 5.7 kcal/mole と求められた。相II→相Iの転移点から上の温度領域では吸収線の巾ないし二次モーメントの値は急に減少しており、融点の前後でみとめべき差は示されない(第12図)。しかも相Iの吸収線の巾から分子の自己拡散も示されている。



第12図 ヘキサメチルデシランのNMR吸収線の巾

む す び

以上、希ガス単原子分子の結晶の融解の熱力学的特色を標準的なものとして、準単原子

分子の結晶，二原子分子と関連分子の結晶，四面体的分子の結晶，八面体的分子の結晶の主要なものにつき，配向性ないし回転性の不整に関連して多少結晶化学的な考察を加えた。このような考察は他の一層一般的な形態の方子の結晶についてもひろげることができるであろう。第V表には相Iにおいてこのような不整の著しい有名な例を若干掲げた。

第V表 一層一般的な分子の結晶

分子	融点 (dS_m)	相 I	転移点 (dS_{tr})	相 II	備	考
シクロヘキサン	279.8° K (2.22)	f. c. c. (4) 8.76 Å	186.0° K (8.59)	—	NMR	
チアシクロヘキサン	292.3° K (2.002)	f. c. c. (4) 8.69 Å	240.02° K (7.742)	—	相 III. 転移点(II—III) 201.4° K (0.303 e. u.)	
樟腦	453° K (2.8)	f. c. c. (4) 10.1 Å	250° K (7.6)	—	—	
シクロヘキサノン	169° K (4.6)	f. c. c. (4) 8.61 Å	139° K	—	—	
シクロヘキサノール	297° K (1.4)	f. c. c. (4) 8.83 Å	263° K (7.45)	—	—	
シクロペンタン	179° K (0.8)	六方 5.83, 9.33 Å	122.4° K (8.6)	—	NMR	
シクロヘプタトリエン	193° K	等軸(8) 10.6	148° K	—	—	
HC(CH ₂ CH ₂) ₃ N	431° K	等軸(4) 8.977 Å	—	—	—	

すでにまえおきでのべた通り，著しい配向性ないし回転性の不整を示す結晶の構造と性質の間の関係を明らかにすることはいろいろな意味で重要なものと考えられるが，このためにはX線結晶学的の研究は他の有力な物理学的方法による研究と密接に関係を保ちながら行われることが必要のように見える。多くのいわゆるオーソドックスのX線結晶学者にとっては正規 Laue の反射が，このような不整をもった結晶の場合，数少ないことをなげくのであるが，この方面の研究の意味は決して軽くはないので，X線結晶学としても出来るだけ研究方法の開拓に努力すべきであろう。他方，分子性結晶の結晶化学的系統化という仕事に対しても，以上の配向性ないし回転性の不整をもった分子性結晶に対するいろいろの考察は多少の寄与をなすものではあるまいか。

文 献

- 1) P. Walden, Z. Elektrochem., **14**, 713(1908).
- 2) G. S. Parks & H. M. Huffman, Ind. Eng. Chem., **23**, 1138(1831).
- 3) J. Timmermans, J. chim. phys., **35**, 221(1938).
- 4) H. G. Grimm, H. Wolf, Atomchemie, Handb. d. Phys., **24/2**(1933).
- 5) M. Atoji, W. N. Lipscomb, Acta Cryst., **7**, 173(1954).

- 6) A. Eucken, Z. Elektrschem., **45**, 126(1936). 綜報.
- 7) C. P. Smyth, Dielectric Behavior and Structure. (1955).
- 8) E. R. Andrew, Nuclear Magnetic Resonance. Cambridge (1956).
- 9) 仁田, 関, 結晶の転移現象, 化学実験学, 6. V 別冊.
- 10) J. G. Powles, Trans. Faraday Soc., **48**, 430(1952).
- 11) 関, 氷および水, 物性論講座 **11/2**(1959).
- 12) N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, Phys. Rev., **73**, 679(1948).
- 13) N. L. Alpert, Phys. Rev., **75**, 397(1949).
- 14) H. S. Gutowsky, G. E. Pake, G. Chem. Phys., **18**, 162(1950).
- 15) N. L. Alpert, Phys. Rev., **75**, 298(1949).
- 16) J. T. Thomas, H. L. Alpert, H. C. Torrey, J. Chem. Phys., **18**, 1511(1950).
- 17) R. Shintani, H. Chihara, J. Itoh, I. Nitta, Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 768(1958).
- 18) S. C. Abraham, R.L. Collin, W.N. Lipscomb, Acta Cryst., **4**, 15(1951).
- 19) R. L. Collin, W. N. Lipscomb, Acta Cryst., **4**, 10(1951).
- 20) L. H. Bolz, M. E. Boyd, F. A. Mauier, H. S. Peiser, Acta Cryst., **12**, 247(1959).
- 21) L. Jansen, A. Michels, J. M. Lupton, Physica, **20**, 1215, 1235, 1244(1954); L. Jansen, F. W. de Wette, *ibid*, **21**, 83(1955); F. W. de Wette, *ibid.*, **22**, 644(1956).
- 22) T. Sugawara, E. Kanda, Sci. Repts. Res. Inst. Tôhoku Univ., **A4**, (6), 607(1952)
- 23) B. Post, Acta Cryst., **12**, 349(1959).
- 24) I. Nitta, T. Watanabé, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research, **28**, 277(1936); A. Peterlin, Physik. Z., **37**, 43(1936).
- 25) A. H. Mones, B. Post, J. Chem. Phys., **20**, 755(1952).
- 26) H. S. Gutowsky, G. E. Pake. J. Chem. Phys., **18**, 162(1950).
- 27) J. G. Powles, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys., **21**, 1695(1953).
- 28) たとえば J. G. Powles, D. E. Williams, C. P. Smyth, J. Chem. Phys., **21**, 136(1953).
- 29) W. G. Perdok, Thesis, Groningen(1942); H. J. Backer, W. G. Perdok, Rec. trav. chim. **62**, 533(1943); W. G. Perdok, P. Terpstra, *ibid.*, **62**, 687(1943); **65**, 493(1946); W. G. Perdok, Helv. chim. Acta, **30**, 1782(1947).
- 30) 仁田, 関, 日化誌, **62**, 907(1941).
- 31) 小田, 飯田, 仁田, 日化誌, **64**, 616(1943); 小田, 渡辺, 日化誌, **65**, 154(1944); 小田, 仁田, 日化誌, **65**, 621(1944); 小田, X線, **4**, 2(1945).
- 32) A. J. Stosick, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1127(1939); P. H. Lindenmeyer, P. M. Harris, J. Chem. Phys., **21**, 408(1953).
- 33) J. M. Bijvoet, J. A. A. Ketelaar, J. Am. Chem. Soc., **54**, 625(1932).
- 34) 松原, X線 **6**, 15(1950).
- 35) 小田, 松原, X線 **6**, 27(1950).
- 36) 仁田, 関, 日化誌, **62**, 907(1941).
- 37) F. L. Llewellyn, E. G. Cox, T. H. Goodwin, J. Chem. Soc., **1937**, 883; I. Nitta, T. Watanabé, Nature, **140**, 365(1937); Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research, **34**, 1669(1938).
- 38) I. Nitta, S. Seki, M. Momotani, Proc. Japan Acad., **26**, (9), 25; I. Nitta, S. Seki, M.

- Momtani, K. Suzuki, S. Nakagawa, *ibid.*, **26**, (10), 19(1950).
- 39) I. Nitta, T. Watanabé, Bull. Chem. Soc. Japan, **13**, 28(1938).
- 40) Y. Morino, M. Iwasaki, J. Chem. Phys., **17**, 216(1949).
- 41) C. D. West, Z. Krist., **88**, 195(1934).
- 42) C. Finbak, Tidskr. Kemi. Bergv., **17**, (9), 2(1937).
- 43) M. Atoji, T. Watanabé, Acta Cryst., **6**, 868(1953).
- 44) C. D. West, Z. Krist., **88**, 195(1934).
- 45) T. Oda, T. Koide, Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 208(1956).
- 46) T. Koide, T. Oda, I. Nitta, Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 198(1957).
- 47) T. Koide, S. Takeuchi, Y. Yamada, I. Taguchi, *ibid.*, **30**, 683(1957).
- 48) T. Koide, T. Oda, I. Nitta, Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 738(1956).
- 49) 田口, 茶谷, 菅, 未出版.
- 50) T. Yukitoshi, H. Suga, S. Seki, J. Itoh, J. Phys. Soc. Japan, **12**, 506(1957).

日本結晶学会誌 I, 18, (1959)

不完全結晶の構造の研究について

A. Guinier

土 井 健 治 訳

物質構造の研究において、観察の尺度がだんだん小さくなってくると、光では役に立たなくなります。その波長が原子の尺度に比して大きいからです。

光学の一般理論に従えば、 \AA 程度の波長を持つ輻射線を用いることが必要になってくるわけです。

このような目的に使うことのできる輻射線には2種類あることが知られております。X線と電子線です。電子線は電子顕微鏡によって、光の与える結果に似た結論を与えることができるもので、その分解能は現在 5\AA に達します。しかし電子線を使うことには大きな不便があります。それは電子線は物質を透過することができないということです。だからそれはただ表面及び薄膜の構造の研究に役立つことができるばかりであります。これらは物質の内部の状態をあらわしているものではありません。X線はこれに反して大きな透過力を持っております。しかし、X線によって光学的な像を得ることは事実上できません。非常に小さい入射角を用いていわゆる“すれすれの入射 (incidence rasante)”の方法を行うことも満足すべき結果を与えません。

X線を用いるに際しては“回折現象”だけが利用されるのです。この現象の理論は次の一句に要約できます。すなわち、逆空間内の振幅の分布は電子分布の Fourier 変換であります。この定理の第1の帰結は、X線は物質中の電子の分布にのみ感ずるということです。この基本法則の帰結は誰でもが知っていることです。すなわち、電子密度分布が3

重に週期的ならば、その Fourier 変換は特に単純な形になり、逆格子の格子点だけを与えることになります。このことは、干渉によって生ずる回折線は小数の方向にのみ生じ、回折線の強度は大きく、それをはっきりした形に示すのに十分であります。Laue の実験が、その簡単な装置にもかかわらず成功したのはこの理由でありました。

結晶による X 線の回折は、X 線の科学上の応用のうちで本質的なものであります。また結晶構造の決定という仕事はこの 50 年の間に、最も単純な構造の結晶より、蛋白質構造に関する最近の成功にいたるまで、非常な発展をとげました。

この大きい進歩を助けけた諸因子のうちで、1つの点に注意したいと思います。

前に云ったように、回折図形の単純さは、電子密度の厳密な週期性に由来するものです。さて、われわれの研究する結晶は決して完全なものではないということを、われわれは知っております。われわれの感覚の尺度においても、試料の最もきれいな表面に欠陥を見ることがあります。だから、超顕微鏡の尺度においても欠陥が存在するにちがいないと考えることは自然なことです。他方、われわれは純粋な物質というものは存在しないということを知っています。異種原子というものから、われわれは逃れることができないのですが、これは格子構造を乱しているにちがいません。しかし、このような試料でも構造解析には十分適合しており、ある場合には単結晶を用いることさえ不必要であり、結晶粉末だけで十分なのです。この事実は次の2つの理由によります。

1°) 週期性はただ小さい領域内でだけ保たれていれば、こその領域が、たがいの方位の揃っていないモザイクとして分布しているということは、回折にとってただ邪魔になることではないばかりか、ちょっと矛盾するようですが、これによって回折強度は数倍あるいは数十倍にまで増大します。

2°) これらの領域内部では、不完全結晶の構造は2つの函数の和として表現されます。すなわち、週期的な項と非週期的な項の和です。

さて、Fourier 変換においては、週期的な項の方が重要な部分を作ります。Fourier 変換は、(週期的な部分) / (非週期的な部分) の比を大きく誇張します。いいかえれば、第1近似として、X線は結晶の完全性を誇張し、モザイク構造を無視するということと言えるでしょう。この事情は、構造解析研究については大いに都合のよいことです。というのは、たとえば今世紀の初頭なら決して結晶のなかには分類されなかったにちがいないセルローズのような物質の構造を解析をすることもされているくらいだからです。

しかし、受益者が結晶化学者であるとしたら、これとは逆に固体物理学者たちは、これによって非常な損をしていることになります。実際、化学者の興味は、実在の結晶に近いような理想的図式の中に原子結合を確定することにあります。これに反して、結晶の物理的性質はこのような理想的構造によっては決定されないということが知られています。理想的構造によっては、物理的性質のほんの一部分しか説明されません。例えば、イオン結晶の密度、昇華熱等があげられます。これに反し、比熱、伝導度、機械的強度等は第1に結晶の欠陥に、すなわち、構造の非週期的部分に依存します。

構造解析に加えて、結晶学の新しい分野が発展したのはこの理由によります。この新しい分野はこの 10 年間に大きい進歩をなしとげましたが、これは固体物理学の大きい発展

と時を同じくしております。

現在、世界中の結晶学会には、2種類の結晶学者たちがおります。鉱物学者、伝統的な結晶学者たちは、彼等が物理学者たちと一緒にいるのを見出しますが、この物理学者たちは、例えば彼等が、空間群を知らず、結晶幾何学の形式を知らず、あるときには、これは全部ではありませんが、立方格子と六方格子以外の格子については一ぺんも聞いたことがない、ということによって特徴づけられているのです。

皆様方の学会のように歴史の若い学会では、この結晶学者の新しい種族が多数おられるものと思います。私が特に結晶の不完全性ということについてお話ししようと思ったわけはそこにあります。それについて、ごく一般的な話をするにとどめるつもりです。私の目的は、技術の可能性を示し、われわれの望みを強く制限するかに見える限界を示すことにあるのですから、私はここでは一般的な原理を説明し、それによって既になされ、又それにそれによって近い将来になされ得ることを例として与えましょう。

回折理論の基礎定理を今一度思いおこしましょう。回折振幅は電子密度の Fourier 変換であります。

しかし、実験的には振幅はわれわれの観測にかかりません。回折強度の分布しか決定できないのです。すなわち、実験からひきだすことのできる情報は、強度の Fourier 変換である Patterson 函数なのです。回折物体を実験事実から、自動的に、そして完全に再構成することは不可能です。これは、X線を用いては光学像を再構成することができない、ということを意味します。

結晶構造解析においては、この基本的な困難は、多くの場合解決され得るものです。というのは、非常に多数の構造を、われわれは、全く疑問な点なしに知っているからです。しかし、このことは、例えば結晶の化学成分、構成原子の種類と性質といったような、回折以外の実験事実によってなされているのです。しかし、このことは、比較的簡単な問題についてだけ可能なことです。例えば、既知の原子を、唯一個の単位胞の中に入れるやり方が問題となっているときのように。

不完全構造が問題となるときは、問題は非常に複雑になります。大きい domain の中の原子の位置は任意であり、ある場合には domain の組成さえも知れておりません。それは例えば合金内での析出 Zone の場合です。

このことの帰結は、不完全結晶の問題を決定的に、また正確に取りあつかうということは不可能だということです。

それではどうしたらよいのでしょうか？ 系統的に均質な物質の場合には、われわれに興味があるのは、原子の系統的配置、例えば平均の原子のまわりの様子を定めるところの函数 $P(r)$ であります。この函数だけが、無秩序構造における物理的意味を持っているのです。さて、 $P(r)$ は実験的に求めることのできる Patterson 函数に直接に関連していることがわかります。この場合には物理的な問題は解決することができます。これの非常に重要な例として、熱振動および無秩序結晶の場合が挙げられます。

しかし、これは一般の場合ではないということを注意せねばなりません。たとえば、小さい Zone によって乱されている結晶を考えましょう。この zone から遠く離れた点では、

原子のまわりの様子はほとんど完全結晶のそれと変りはないでしょう。しかし、実験の与えるものは平均の $P(r)$ です。そこには zone の外の原子による項と、zone の中の原子のそれと境界にある原子のそれとが重なり合っております。この函数から、zone の構造の記述をひき出すことが非常に困難であることがよく理解できます。

回折図形をア・プリオリに解釈する代りに、モデルから出発することもできます。あるモデルについて回折図形を計算することは常に容易です。実験的結果と比較することによって、実験と矛盾しない構造を決定することができます。しかし、どのような近似において、モデルが実在を代表しているかということを決定することは困難です。最近におけるよい例は、Al—Cu 合金の析出 zone (第 1 図及び第 2 図) について行われた諸計算です。たがいに似たような実験事実を説明するために、多くのモデル (Gérolde, Toman, Doi) が提出されましたが、それらは完全に一致してはおりません。散漫散乱強度分布の非常にわずかな変北も、用いる方法によっては、結論に大きい相異をひきおこすのです。

しかも、この場合はまだ都合がよい場合なのです。というのは、モデルの基礎となっている仮説は非常に単純なものだからです。すなわち、構造が中心対称であることを仮定するだけで十分なのです。こうすれば、振幅に関する不確定は、符号がわからないということに帰着するからです。それはちょうど結晶構造の場合と同様です。違っているところは、異なる格子点上の振幅の符号の間には何らのはっきりした関係がないということです。不完全構造で観測される散漫散乱の振幅は、その値が 0 になるときにのみその符号を変えます。従って、ある散乱斑点については、符号はすべて同じであることがわかります。そして、このことが問題を解くのに十分であることは、Smoluchowski および Doi によって示された通りです。

この解釈におけるような困難に加えて、われわれの可能性を限界づけるもう一つの因子は、散漫散乱現象の強度ということです。実際、完全結晶に対してさえも回折強度はそんなに強くないということを知っております。このことは、もちろんあまり大きな意味を持たないかもしれませんが、非常にはっきりした事実となってあらわれるのです。それは、われわれの技術で回折図形を観察するのには、数時間のオーダーの露出時間を必要とするということです。ところが、電子線を使えば露出時間は秒の程度ですみます。さて、不完全結晶による散漫散乱は逆空間内にひろがっていますので、非常にせまい領域内に集中している結晶の回折にくらべて 100 倍から 1000 倍も弱くなっています。

不完全結晶による散漫散乱を決定することは、常にデリケートなことです。問題の散乱を、避けることとのできない background から分離することが必要です。X 線源の強度を増したり、検出器の感度を上げることだけでは十分ではありません。ここでは (信号) / (雑音) の比が問題になっているのです。だから、寄生的な散乱の原因のすべてを取り除かねばなりません。しかし、ここで少なくとも 3 つの避けることのできない原因があります。すなわち、

Compton 散乱

2 重 Bragg 反射

および熱振動による散乱

であります。

Compton 散乱は原子的な現象であり、構造には完全に、あるいは殆ど完全に独立であります。それは特に軽い原子の場合の実験を邪魔します。

2重 **Bragg** 反射は、この数年来研究され、それが、小角散乱の場合について基本的な役割を演じていることが示されました。

熱振動による散乱について云えば、これはそれ自身において興味ある結晶の不完全構造をはっきりと示しています。しかし残念ながら、この種の無秩序構造は、他の無秩序構造のすべてと重なり合っています。だから、もし他の無秩序の原因によって起る原子変位が熱振動によるそれにくらべて小さいなら、あるいは非常に少数の原子しか変位していないならば、それを見わける可能性はないでしょう。

ある場合には、熱振動は試料の冷却によっておさえられると考えられます。しかし、かなり大きな値を持つ零点エネルギーのために、このことは完全には行われません。(Alのような金属では、常温における振動エネルギーの $\frac{1}{4}$ に達します)。

要約すれば、非常に弱い無秩序、あるいはほんのわずかの原子しか関与していない無秩序は研究することができないのです。

実験的に研究できる可能性の限界を数値で示すことは困難です。なぜなら、それは問題となる無秩序構造の性質に依存するからです。もし、例えば不規則原子変位の場合、それが隣接原子に対してさえ独立ならば、散漫散乱は非常にひろがったものとなり、従って非常に弱いものとなります。逆に、もし隣接単位胞の間に相関があるなら、散乱はせまい領域にとじこめられることとなり、観察されやすくなります。

1つの例を与えましょう。結晶内の空孔を考えましょう。もし空孔がたがいに孤立しているなら、1000個の原子に1個の空孔という程度がX線による観測の最高の感度を与えます。しかし、同じ数の空孔が、 50 \AA くらいの直径の小孔として集っているときには **Porosity** は非常にはっきりと観察されます。

他の例を挙げましょう。1/1000 くらいの割合で異種原子を含んでいる固溶体を考えましょう。もしこれらの異種原子が直線あるいはブロックとなって集合しているなら、周期性の欠如ははっきりと観察されます。しかし、もしそれらがでたらめに分布しているなら(無秩序固溶体)、それらを見ることはできません。

これらの例は、不完全結晶構造の研究には非常に注意して作った装置が必要であることを示しています。非常に強いX線源が必要です。回転対陰極X線管は特に適しています。入射線のスペクトルは純粋でなければなりません。結晶モノクロメーターが非常に推奨されるのはこの理由です。さらに、モノクロメーターの結晶は波長 λ だけではなく $\lambda/2$ も反射するというのに注意せねばなりません。この高調波は非常に邪魔になるものです。最近における著しい進歩は、シンチレーション・カウンタとディスクリミネーターをこの困難を避けるために使用することです。

散漫散乱において **Compton** 散乱線を分離することを試みることはかなり稀です。スペクトル分析によって失われるエネルギーが非常に大きいからです。

Curien によってなされた非常に興味ある試みに注意しましょう。彼は **Compton** 効果

によって変化した波長を取り除くために λk 吸収端 が $K\alpha$ の波長に十分近いようなフィルターを用いました。このことの成り立つ幸運な場合は $Rh K\alpha$ と Mo フィルターの場合に実現されます。

これから、理論の予見する枠内で得られた結果の概要を与えましょう。

I 熱 振 動

これは結晶構造の不完全性のうちで最も古くから、また最も完全に研究されたものです。最初の研究は 1925 年の Waller のそれにまでさかのぼります。1938 年の Laval の実験的理論的研究は決定的なものでありました。さらに Born, Jahn らの仕事を挙げることもできます。

この現象に対する都合のよい条件は次のようなものです。

- 1°) 原子の全体が関与していること。
- 2°) 振動の振幅が常温においてもなお非常に大きいこと。

3°) 散漫散乱と熱振動の間に簡単な理論的な関係が見出されていたこと。Born の示したように、これは $3N$ 個の基本波として解析されます。さて、逆空間の一点における強度は、一定の波動ベクトルを持つ最大限 3 個の波にのみ依存します。逆空間内のいくつかの特殊な点では、ただ 1 個の波だけが関係いたします。他の振動波は何らの影響も及ぼしません。このようにして、散乱図形は理論がなすとおりの熱振動の直接的解析を与えます。

ここに御覧になる KCl の散乱図形 (第 3 図) より、最も強い波は波長の最も大きい値に対応していることがわかります。散乱は逆格子の格子点のまわりに集中します。これらの波は、また異方的であることがわかります。4 回軸の方向に伝播する波が最も大きい強度を持ちます。

Laval と彼の共働者たちは、絶対測定からどのようにして弾性波の速度を振動数の函数として完全に決定できるかを示しました。そしてこれは、いかなる任意のパラメーターも使わずに X 線散漫散乱の理論から得た結果のうちで、最も注目すべきものの 1 つです。ここで任意のパラメーターとは、例えば低い振動数のところでの純粋に機械的方法によって測定された弾性常数のことです。しかし X 線は機械的測定を非常に拡張します。結晶を 10^3 よりも高い振動数で振動させることは不可能ですが、X 線では 10^{12} までの振動数について実験することができます。波長は原子間距離の程度の大きさとなり、物質構造の不連続性が波の速度の分散をひき起しますが、これは低い振動数では見られないことです。

他方、波の伝播は、結晶物理学の基礎的ではあるが非常に複雑な問題である原子間力に関するひとつの近づき方であります。ひとつの例を与えましょう。Laval は原子間力が中心力ではないことを示しました。このことは、もし平衡状態にある原子集団において 1 個の原子を変位させたときは、隣接原子の受ける力は変位した原子の中心方向には向かないことを意味します。

熱振動に関する最初の仕事は、金属結晶あるいは $NaCl$ 型のイオン結晶のような単純な結晶についてなされたものです。

これの他にもう1つの研究の方向があります。これはまだその最も初期の段階にあるにすぎませんが、非常に将来有望なものと思えます。これは分子性結晶の研究です。アントラセン、ナフタレン等の有機結晶が非常に強い散漫散乱を与え、また、このものが逆格子点に中心を持つ極大のみではなく、逆格子点の中間に位置して、多様な形を持ち、しばしば非常にひろがっているものであることはよく知られております。

第1の型の散漫散乱は、単純な結晶において使われた理論によって説明されます。これは振動数の低い、いわゆる音響的の波とよばれるものに起因します。この波によって1個の単位胞が全体として変位するのです。だから単純な結晶では、単位胞当たり1個の原子しかありませんから、この型の波しか存在しません。しかし、複雑な構造の結晶においては、この他に、いわゆる光学的振動と呼ばれるものが存在します。これは高い振動数を持ち、単位胞の原子がたがいに変位するものです。この振動は Raman 効果の原因となるものであり、また上に述べた分子性結晶による X 線散漫散乱の特別な効果の原因でもあります。

Amoros (Madrid) は単位胞内に2個の分子を含み、これらの分子がたがいに剛体のようなやり方で変位するような分子性結晶を研究しました。彼は個々の分子の振動が、隣接分子とは独立に行われるという非常に単純な仮定を用いました。これは第1近似にすぎません。けれど、散漫散乱図形のかかなり満足すべき解釈を与えました。

実際、観測される散漫散乱の極大は分子の構造因子の極大に対応します。この分子構造因子は単に逆格子点上で計算されるばかりでなく、逆空間全体にわたって計算されるものです。この種の無秩序は、だから、結晶内分子の Fourier 変換の知識についてを与えるもので、この性質の構造解析への応用は、ある場合について既になされております (Hoppe)。

実際に、各分子の独立な振動ということがあまりに単純すぎ、何等かの相関が回折図形上にはっきりした効果を作るということは確かなことです。例えば Amoros はアデピン酸結晶において水素結合で結びつけられている鎖状分子の間の相互作用は、鎖の方向に強く、鎖に垂直な方向に弱いということを認めました。

これらの結果は、なお定性的なものではありますが、これらは熱的起源による散漫散乱より有機結晶の構造と、結晶の動力学について得られることのできる結論を示すものであります。実験データはそれを求めるのにかなり容易なことは確かですが、なお理論面で多くのことがなされねばなりません。特に、分子内振動が関与するかどうかを見ることが必要でありましょう。

II 無秩序構造

この場合の典型的な例は、金属固溶体であります。結晶内の原子位置に関するかぎり結晶は完全ですが、それらの位置は異った種類の原子によって占められています。だから、ここでは並進に関する週期性はもう失われています。(原子が規則的に互いちがいに配列している秩序固溶体の場合を除いて考えます)。

無秩序固溶体は高温において安定であります。なぜならエントロピーが自由エネルギー

を低めることとなるからです。無秩序構造はだからこの場合固体状態の基本的なありかたであり、単なる異常構造ではありません。この場合には幸いにして X 線がわれわれに貴重な知識を与えます。なぜならこの場合物理的意味を持つのは隣接原子対の分布の統計法則だからであり、また上にのべたように、この統計法則は実験から導かれる Patterson 関数と直接に関連づけられるものだからです。

ここで、Warren とその共働者たちによって Au—Cu 合金、あるいは他の固溶体の部分的秩序構造について得られた結果を思いおこしましょう。部分的秩序状態にある合金の回折図形の一例を第 4 図に示します。

熱力学的に安定な状態に加えて、X 線によって準安定な構造が明らかにされましたが、これらは理論的には予見されることのなかったものでした。これについて詳細を論ずることはやめて、ただ次のような結果を引用するにとどめましょう。すなわち、多かれ少かれ秩序化している antiphase domain よりなる構造、あるいは考え方を変えれば、過飽和溶体中の原子凝集 zone (zone de ségrégation) が見出されたことです。

これらの非週期的構造は特に固体状態の物理学、あるいはさらに固体状態における反応の研究に対して特別の意義があるものでありますが、これは X 線が他の研究方法では与えることのできない重要な知識の大部分を与えて来、またこれから与えるであろうところの領域であります。

上に述べた既に古典的となった結果とともに、より新しく、また新しい研究に役立つにちがいないと思われる他の結論があります。これは無秩序構造が異種原子の置き換えによるものではなく、原子団の多かれ少かれ不規則な変位によるような結晶の研究です。

例えば、 NO_3 のようなイオンの回転の場合です (第 5 図(a), (b), (c))。このイオンの方位が場所によって変わっているときは、その構造因子は異なる値を持ちそれは異種原子によるものと似た効果を与えます。 NO_3 、 NH_4 のような物体の相転移においては、異なる相の回折図形をとることだけに満足してはなりません。ここでは同時に散漫散乱図形を記録し、解釈せねばなりません。

今までは研究は定性的でありましたが、現在の理論と技術は段々にこの種の無秩序構造の定量的研究を可能にします。

最後に、ある場合には原子置換による無秩序が、原子の格子点よりの変位と結びついてあることをつけ加えましょう。この種の無秩序の研究は困難ではありますが、合金の場合については既に始められておりこれを一般化することもできるであります。

この節を終るにあたって特に理解しておきたいことは、結晶学者たちの考え方のなかに、不完全結晶という新しい概念が導入されていることです。このものは安定状態でも存在することができ、また準安定状態において非常に多くの場合観測され得るものです。以前にはわれわれは 2 つの極端なモデルを持っていました。すなわち、例えば Al, NaCl の結晶のような完全結晶と、ガラス状珪酸のような非晶質物体です。今やわれわれはこの 2 つの間にたくさんの中間のものがあることをはっきりと知りました。

上に例を与えたような不完全構造は実際には完全結晶の方に近いものです。しかし、非晶質状態の方に近いような他の例も存在します。

これは例えばセルローズの場合、あるいは多くの高分子物質の場合です。セルローズの回折図形はあまり数の多くない、常にひろがっている斑点によって構成されています。第1段階では、結晶学者たちは単にこれら斑点の位置づけに注意して来ました。これにより、格子の形と大きさが決定され、また斑点の積分強度より、その結晶構造が確定されました。しかし、この近似は現在では既に不十分なものとなっています。すなわち、斑点内の強度分布及び斑点の間に散乱される強度も考慮せねばなりません。このようにして Méring と Oberlin がセルローズの構造解析を新たにとりあげ、結晶の不完全性をも考慮に入れたモデルに到達したのでした。彼等は Mayer および Mark による原子配置を再確認しました、また、彼等はラミー繊維が(001)面に平行なりボンより成ること、その厚さは6~12枚の面に等しいこと、またラミー繊維の50%は孤立した原子面より構成されていることを示しました。この場合に属する例として Chrysotile の繊維図形を第6図に示しました。

III 変形した結晶

自然に存在する不完全構造の次に、人工的に作られた不完全性を考えてみましょう。例えば、塑性変形を受けた金属における不完全性です。

われわれはこの状態にある金属は普通とは異った性質を持っていることを知っています。だから、構造も異っているはずですが。この構造を記述することが、ここで本質的な問題なのです。不幸にして、前に述べた例とは反対に、X線はわれわれの欲しい知識を与えてくれません。

明らかに、X線によっては、結晶子の方位配列といった非常に単純な性質しかわかりません。このものは、例えば Laue 斑点の星状構造(asterism)となってあらわれます。また、強く変形を受けた金属結晶については、その極点図形が、結晶子の方位の配向配列(orientation privilégiée)を与えます。しかし、今ここで問題となるのはこのようなことではありません。われわれの求めたいと思うのは、結晶子内部で単位胞がどんな変形を受けているかということです。

前に挙げた理論によれば、X線による研究がこの場合なせ十分な知識を与えないかというのを理解することができます。すなわち、変形を受けた金属結晶の構造は基本的に不均一だからなのです。金属の安定状態は結晶状態です。低温においても、変形の後で原子は再配列を始め、そして大部分の原子の隣接原子は変形を起さない前と同じようになるとします。構造の不規則性はかなり少数の体積の小さい構造不整のところに集中します。これによって結晶は殆ど完全に秩序化されたいくつかの domain に分割されます。

さて、X線によってわかることは全体についての統計法則です。だから、上の構造不整は結晶内の正常な部分と混合されるので、不整の部分だけをとり出すことが困難となります。

冷間加工を受けた金属の研究の最初の段階では、もっぱらア・ブリオリに得られたモデルの検証が試みられました。例えば、結晶子の細分化説(théorie de la fragmentation encristallites)、あるいは応力状態の変化につれて結晶子単位胞の常数が変化するという理論等の検証が試みられたのです。

大きい進歩が Warren によって実現されました。彼は、回折線のプロファイルよりア・プリオリの仮定なしにどのような事実が導き出されるかを求めました。Warren によれば、それは今問題となっている反射面に垂直な方向にはかった距離の函数としての原子間距離の平均値の変動であります。

この統計的データは純粋に実験的に得られたものです。これより構造のモデルに到達するためには何らかの仮定の助けをかりねばなりません。真鍮についての Warren 自身の仕事も、新しい仮定の導入によって、前に提出された構造がどのように修正されるかを示しています。これは Warren が stacking fault を考慮に入れたときに起ったことです。

実際に欲しいものは、理論家たちが塑性変形を説明するために用いる構造不整、特に dislocation の構造でありました。しかし、この点に関しては、X 線による方法は完全に失敗いたしました。

1つの dislocation の原子構造を得る方法はありません。そしてこのことも上述の理論をふりかえってみれば理解できます。すなわち、1つの dislocation に関与する原子の数は体積比にして非常にわずかなのです。dislocation と、それから期待される回折図形は Fig. 7 に示したようなものです。これとは逆に、X 線によって stacking fault ははっきり認められます。なぜなら、それは1つの協力的不整構造 (défaut coopératif) であり、そこでは多数の原子が同一の変位を起しているからです。(第8図)。

結論として、われわれは実験がうまく行くかどうかということは不完全性の性質に大きく依存していることを見ます。どんな時にでも試みてみなければなりません。そしてある場合にはあまりに確実な理論的観念の故に、ア・プリオリに実験を放棄するようなことがあってはなりません。ある種の不整構造については X 線は無効ですが、しかし多くの不整構造は特別に都合のよい構造を持っているおかげで見ることができます。そして理論家たちに全く予期していなかった事実を提供します。

ここでわれわれは、不完全結晶の研究における X 線のもち 1つの可能性を注意したいと思います。これは今まで述べた理論に適合するものではありませんが、現在発展の途上にある故に非常に重要なものです。これは、結晶による X 線反射の動力学的理論を応用することです。この理論は、今までわれわれの用いてきた運動学的理論とは非常に異ったものであり、非常に完全度の高い結晶にのみ適用されるものであります。この理論は永い間実際に応用されることはありませんでした。というのは、天然結晶中の方解石とかダイヤモンドのような場合にしか検証され得なかったからです。天然及び人工結晶の大部分は、それらのモザイク構造を考えると、この理論を適用するにはあまりに不完全なのです。

しかし、現在物理学者たちは、シリコンあるいはゲルマニウムの非常に完全な結晶を作ることができます。その構造は数 μ^3 から数 cm^3 の大きさにわたる domain 内で厳密に完全であり、動力学的理論による予見、特に Laue の計算ははっきりと確証されました (Borrmann の実験)(第9図)。

ここでは、この理論の帰結のうちの1つだけを使いましょう。数 μ^3 程度の大きさの小結晶による反射強度は、もし何等の構造不整もこの domain 内の2つの原子より散乱さ

れる波の位相を乱さないならば、非常に弱くなります。逆に domain 内にどんな種類であっても、何等かの不規則性があるときには、反射能は非常に強まり、その割合は 10 倍から 20 倍にも達します。この現象を起すに必要な不規則性の程度は非常に小さいものです。Borrmann の示すところによれば、格子常数の変化の相対性が 10^{-5} 程度であれば十分とことです。

もしそれらの domain と、それをへだてている不完全な領域から成っている結晶による反射を考えるとときには、不完全領域の各々は、他の部分にくらべて強い反射線を与えます。このことより、不完全性の分布の像を得ることが可能であるということがわかります。これは Berg-Barrett によって提案され、現在いろいろに修正された形で多く用いられつつある方法です。(第10, 11図) (Nishiyama 教授)。

この方法の非常に見事な成功によって、昨年シリコン結晶のブロックにおける個々の dislocation をはっきりとあらわすことができました。(Lang)。

上にわれわれは dislocation が目に見える程の効果を与えないと申しました。実はここでは全く別の現象が関係しているのです。それによって dislocation の位置をきめることはできても、それによって、前に提起された問題、すなわち dislocation 近傍における不完全性の構造の問題を解くことはできません。

この方法はみのり多いものであると思われます。X 線による像は大きい分解能は持っていません。この点に関して X 線は電子線に劣っているように思えます。これとは逆に X 線の方は固体物理の実験に非常に便利に使うことができます。

現在まで、既に他の実験について述べたと同じく、われわれはまだ定性的実験の段階にとどまっております。しかしこの方法が定量的になり得るという望みはあります。不完全結晶の反射能について、動力学理論による計算がなされねばなりません、これはまだ行われておりません。そうすれば 1 つの“不完全性のパラメーター”を測定する方法を持つことになると思います。他方では塑性現象の要素的機構も、この方法によって研究することができるでめしょう。これは確かに X 線による不完全結晶の研究における新しい事実であり、最も将来有望なものの 1 つであります。

結 論

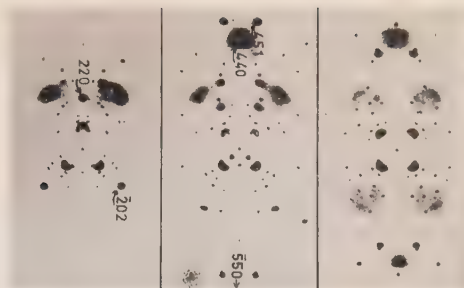
この短い講演においては、不完全結晶という枠のなかで、X 線によって研究できることのすべてを示したり、またいろいろな実験技術の詳細に立入ることを目的とはいたしませんでした。われわれは、ただ、結晶学のなかで不完全結晶の概念の導入によってひき起された変態について強調したかったのです。この変態は固体物理学のために必要なものでありましたが、このとき結晶化学は、理想的構造の図式に満足していたのでした。

不完全結晶は、非常に弱い第 2 義的の効果しか与えないにもかかわらず、現在少なくともその一部分は、われわれの可能性の限界内にあります。結晶学者は彼の X 線による研究にあたって、回折図形、すなわち回折斑点や回折線の研究だけに満足してはなりません。多かれ少かれぼやけている回折斑点の様子や、さらに Bragg の斑点の間に分布している散漫散乱にも注目しなければなりません。

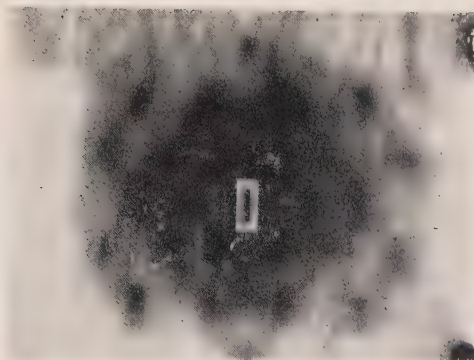


1 (a)

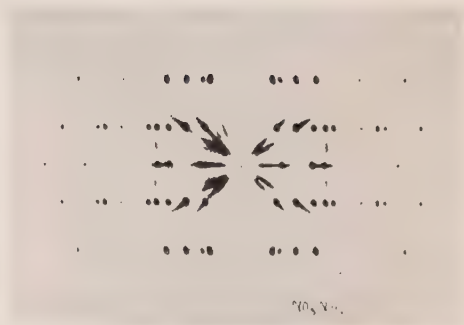
1 (b)



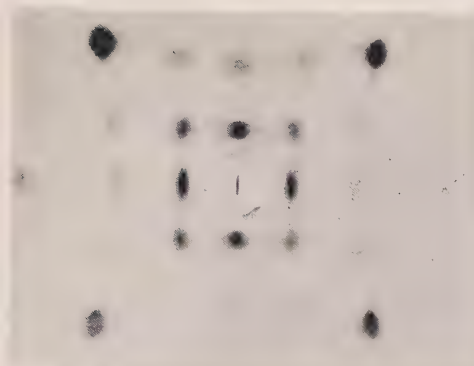
5 (a)



2



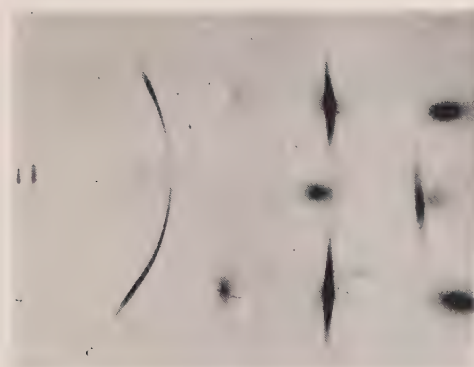
5 (b)



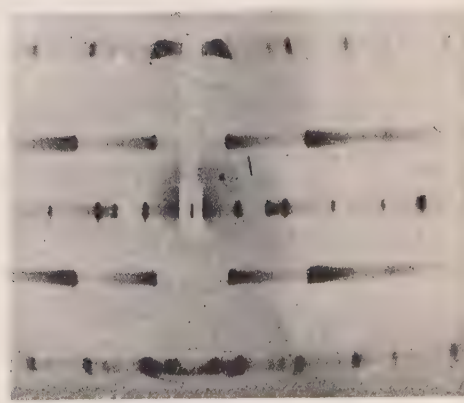
3



5 (e)



4



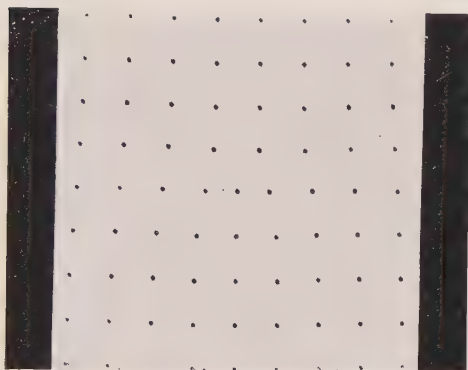
6

図の説明

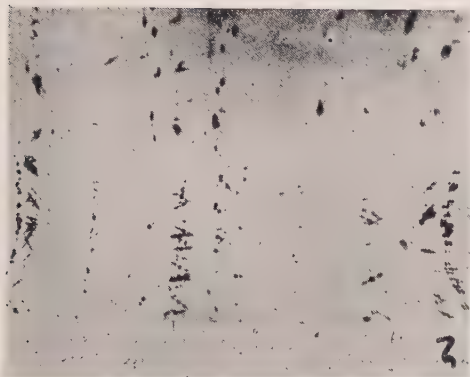
- 第 1 図 Au-Cu における G. P. zone
逆空間内の散漫散乱の分布 (Bagariatskij)
- 第 2 図 Al-Mg-Si における G. P. zone (Lambot)
- 第 3 図 KCl の熱散乱
- 第 4 図 部分的秩序状態における AuCu_3 の回折像 (単結晶と多結晶が共存している)
- 第 5 図 (a) Hexamine の Laue 写真, $\perp[001]$ (Amoros)
(b) NO_3NH_4 の回転写真 (Amoros)
(c) NO_3NH_4 の振動写真 (Amoros)
- 第 6 図 cristobalite の繊維図形



7 (a)



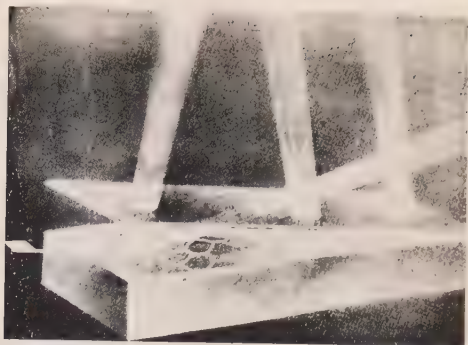
7 (b)



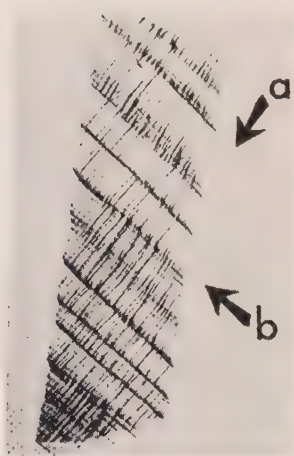
8



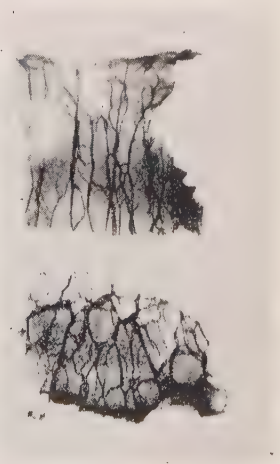
9



10



11 (a)



11 (b)

図の説明

- 第 7 図 (a) デイスロケーション
(b) 上の逆空間 (Wilson et al)
- 第 8 図 Cu-Si における stacking-faults (Baret)
- 第 9 図 異常透過現象によって得られたデイスロケーションの影 (Borrmann)
- 第 10 図 Berg-Barett 法の原理
- 第 11 図 (a) 引張られた Al 結晶の像 (Nishiyama)
(b) Al 結晶の像, sub-boundary を示す (Merlini)

このことは、不完全結晶の研究を興味を中心とする専門家にとってはもちろん必要なことですが、ここで特に注意したいことは、このことは既に示したように、構造解析をする結晶学者にとっても重要だということです。散漫散乱は、一方では構造の無秩序性がどんなものであるかを示し、また一方では原子間結合に依存する振動の動力学を明らかにすることによって、構造を解く鍵を与えることができるのです。

我々はまた、X線によってすべての問題を解くことはできないことを示しました。その場合には同じ問題に対して、他の技術、例えば電子顕微鏡、電子線回折等の与える知識に注意せねばなりません。

この講演の主題は、X線のこの種の研究への応用ということでありましたが、ここで、われわれは他の技術の役割を過小評価しようとは思いません。1つの技術を、その他にもっとよい結果を与える技術が存在するときに、それに最も適合している有効性の領域の外側にまで押出すことは、あまり利口なこととは云えません。

ダニエル・ギニエ賞について

今回の訪日を機に、ギニエ教授は本会に対してダニエル・ギニエ賞の基金を寄附されました。これは、同教授の御令息であり、前途有望な原子物理学徒であった故ダニエル・ギニエ氏を記念するためのものであり、ダニエル・ギニエ氏は去る5月米国において不幸にも登山事故のため急逝されたのであります。本会はここに同氏の御冥福をお祈りするとともにギニエ教授のこの御配慮に深く感謝致しております。

さて、本賞はギニエ教授の御意向により、結晶学および固体物理学において、その研究経歴を始めたばかりの前途有望な青年学徒の優秀な研究業績に対して与えられるものであり、本年度において1～2名の受賞者を決定の上合計4万円の奨学金を給与せんとするものであります。そして候補者選考を依頼せられた本会評議員会では、伊藤貞市・仁田勇および藤原武夫の3名を選考委員に選定し、近くこれらの人々によって具体的な選考方針ならびに候補者の決定を行うことになっております。詳細は会報(69頁)を参照して下さい。

藤 原 武 夫

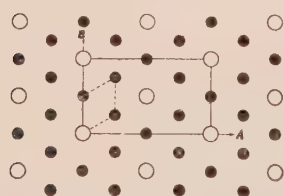
〔トピックス〕

セレン化鉄の結晶構造と磁性

岡 崎 篤*

硫化鉄，特に組成が Fe_7S_8 で表わされる pyrrhotite については，古くから複雑な相転移及び磁性が興味の対象となり多くの研究が行われているが，この Fe_7S_8 のフェリ磁性が，pseudo NiAs 型格子に於ける Fe 原子の空格子点の規則配置によるものであると Néel により提案され，Bertaut が X 線廻折でこれを証明した¹⁾のは比較的最近の事である。その実験では天然産の結晶が用いられたが FeS_x の単結晶を人工的に作るのは非常に困難であるので， FeS_x との類似性が大きいと予想された FeSe_x について，結晶構造と磁性との関係を更に詳しく調べることが試みられ^{2),3)} 従来粉末法による研究で単一のベルトライド相と考えられていた $x = \frac{8}{7} \sim \frac{4}{3}$ に於いて，少くとも二つの狭い巾を持った相が存在しいずれの場合も Fe の空格子点の規則配置により超格子が形成されていることが見出された。それらの基本格子は室温では共に pseudo NiAs 型である。

(1) Fe_7Se_8 NiAs 型格子では $(00l)$ l :odd なる反射は禁止されているが， Fe_7Se_8 ではこれが観測される。Se の作る h.c.p. 格子の八面体的間隙に Fe が入っているという観点からすると，この事実は c 軸に垂直な Fe 層で，Fe 原子の数が一層おきに異なっていることを示すものと考えられる。従って Fe の空格子点が一層おきにのみ存在すると仮定すると，組成，超格子の大きさ，それに基く指数に見られる消滅則，及び強度からこれら



第1図 Fe_7Se_8 の c 軸に垂直な Fe 層に於ける Fe (●) とその空格子点 (○) との配置。

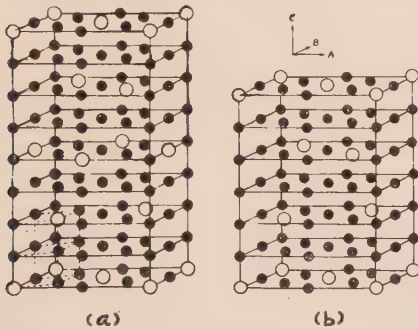
空格子点の位置が求まる。 Fe_7Se_8 には低温型，高温型の二種類の超格子が存在し，いずれの場合も c 面での空格子の配置は第1図の通りで高対称の分布をしている (●は Fe，○は空格子点)。この面の積み重ね方の相違即ち c 軸の長さの相違が低温型と高温型との相異点で夫々 $C=4c$ 及び $3c$ である。ここで大文字は超格子，小文字は基本格子の格子定数を表わす。

$C=4c$ 型：室温での Fe 及び空格子点の配置を第2図 (a) に示す。Se は簡単化の為省略してある。図のように単位格子を選ぶと (点線は基本単位格子)，

$$A = \sqrt{3} B = 12.53, B = 2a = 7.23, C = 4c = 23.5 \text{ \AA}, \\ \alpha = 89.8^\circ, \beta = 89.4^\circ, \gamma = 90.0^\circ \quad \text{である。}$$

* 九州大学理学部物理学教室

この空格子点の配置は Fe_7S_8 のそれと同一である。

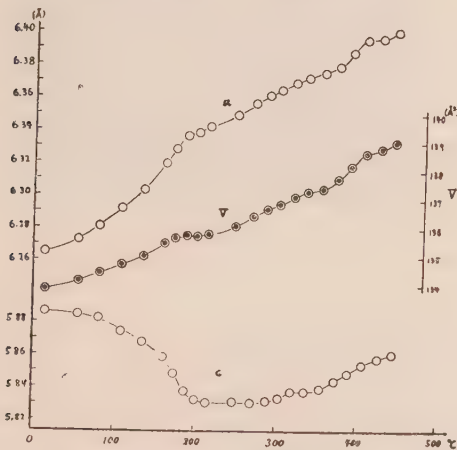


第2図 Fe_7Se_8 の超格子。(a) $C=4c$ 型,
(b) $C=3c$ 型。点線は基本格子で Se は省略してある。

格子が共存する⁴⁾が、triclinic な $4c$ 型格子と hexagonal な $3c$ 型格子とが共存するのではなく、格子の形はその温度で定まる所の hexagonal から僅かにずれた triclinic であるが、その格子の中で $4c$ 及び $3c$ 型構造の領域がやはりその温度で定まる割合で混在しているのである。

この Fe_7Se_8 は約 190°C に Néel 温度 (T_n) を有するフェリ磁性体で、 Fe_7S_8 の場合と同じく、Fe の空格子点の一つおきの c 面にのみ存在し、各面が交互に逆向きの自発磁化を有することがフェリ磁性の原因と考えられる。室温では $4c$ 型及び quench した $3c$ 型共に磁化容易方向は c 面内にあり、 $4c$ 型ではこの面内の異方性が大で磁化容易方向は $[100]$ であるが、 $3c$ 型では対称性から予想されるようにこの面内の異方性はない。一方 $4c$, $3c$ 型構造の区別はその転移温度が T_n より相当高いことから見て磁気的な原因によるものではないと思われる。

Fe_7Se_8 の格子定数を温度の函数として plot したのが第3図で、 300°C 以下で $4c$ 型及び quench した $3c$ 型の間に差異は認められなかった (但し α , β は異なる)。室温 $\sim 190^\circ\text{C}$ に於ける異常は磁気的な原因によるものと思われる。[同様の変化は同じく NiAs 型構造を有する反強磁性物質 CrSb などの T_n 以下でも見られる。但し CrSb では磁気モーメントが c 軸に平行であるので、 Fe_7Se_8 の場合と a , c 軸を逆にした形になっている⁵⁾。 $4c \rightarrow 3c$ 転移の際にも僅かな異常が認められる。 390°C 附近の異常は $3c$ 型超格子の消



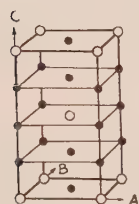
第3図 Fe_7Se_8 の格子定数 ($\alpha=A/2$, c 及び $V(\text{volume})$) と温度との関係。

減に対応している。

(2) $\text{Fe}_3\text{Se}_4:\text{Fe}_3\text{Se}_4$ は monoclinic でその構造を第4図に示す。記号は第2図と同じで空格子点はやはり一つおきの c 面のみ存在し、

$$A=\sqrt{3} B=6.17, B=a=3.54, C=2c=11.1, \text{\AA}, \beta=92.0^\circ$$

である。 Fe_7Se_8 では各空格子点が略く等距離に分布し、 Fe_3Se_4 では B 軸に平行な空格子点の列が略く等間隔に並んでいる。 Fe_3Se_4 もフェリ磁性を有し磁化容易方向は c 面内にあり、 $T_n(\sim 50^\circ\text{C})$ では超格子は消滅しない。



第4図 Fe_3Se_4 の超格子。

また NiAs 型基本格子を有する天然産 smythite(組成は Fe_3S_4)⁶⁾ でも Fe の空格子点の規則配置が見られるが、この場合は Fe の作る c 面は4層目毎に完全に空になっていて $C=2c$ を単位とする層状格子を形成し、更にこの単位が少しづつずれて重なる為に $C=6c$ となる。この smythite もフェリ磁性を有し磁化容易方向は c 面内にある。

(3) CrS_x 同じく NiAs 型基本格子を有する $\text{CrS}_x \left(x = \frac{8}{7} \sim \frac{3}{2} \right)$ の場合も $x = \frac{8}{7}, \frac{6}{5}, \frac{4}{3}, \frac{3}{2}$, で夫々異った超格子が、室温での主として粉末法による X 線廻折で見出された。⁷⁾ (室温でフェリ磁性を有するのは Cr_7S_8 及び Cr_5S_6) Cr_7S_8 では Cr の空格子点は一つおきの c 面に束縛されてはいるがその面内では at random である。 Cr_5S_6 では一つおきの c 面で空格子点が規則配置をなし、 $T_N(\sim 30^\circ\text{C})$ の上下 30°C で超格子に変化はなく、磁化容易方向は c 面内にある。 Cr_3S_4 の超格子は Fe_3Se_4 のそれと同一である。 Cr_2S_3 には2形あって、一つおきの c 面にある空格子点の配置は両者で等しいが、これらの面の積み重ね方の相違から一方では $C=2c$, 他方では $3c$ で Fe_7Se_8 と類似であるが、この2形は組成の相違(夫々 $\text{Cr}_{0.69}\text{S}$, $\text{Cr}_{0.67}\text{S}$) に帰せられている。

以上の例から NiAs 型構造を有するカルコゲナイドで遷移金属原子が若干不足した組成のものでは、空格子点が規則配置になる傾向がありその為にフェリ磁性が現れるが、一般に空格子点の規則不規則転移温度と T_n とは一致せず、当然の事ながら前者の方が高温側にあるという事が云えると思われる。細かい点迄問題にすると種々問題が残っていて、例えば空格子点の存在の為に周囲の原子が本来の位置からいかにずれるかという問題があるが、これについては Cr_3S_4 ⁷⁾ の報告がある。

文 献

- 1) E. F. Bertaut : Acta Cryst. **6**. 557(1953).
- 2) A. Okazaki and K. Hirakawa : J. Phys. Soc. Japan **11**. 930(1956).
- 3) K. Hirakawa : J. Phys. Soc. Japan **12**. 929(1957).
- 4) A. Okazaki : J. Phys. Soc. Japan **14**. 112(1959).
- 5) B. T. M. Willis : Acta Cryst. **6**. 425(1953).
- 6) R. C. Erd, H. T. Evans, Jr. and D. H. Richter : Am. Mineral. **42**. 309(1957).
- 7) F. Jellinek : Acta Cryst. **10**. 620(1957).

プリセッションカメラとその最近の発達

飼 沼 芳 郎*

私が学部学生だった頃、上田研究室の壁に大きく引き伸ばした美しい網目模様の写真が掛けてありました。これは電子回折の回折像で、雲母か輝水鉛鉱の薄い結晶によるものであったと思います。この網目模様は逆格子の拡大図だということを知ったとき、相当強い印象をうけた記憶があります。これと同じ様な逆格子の写真を X 線回折でとる方法のうち、よく知られたものが二つあります。一つは de Jong 及び Bouman カメラ、もう一つは Buerger のプリセッションカメラによる方法です。以下紹介するプリセッションカメラは非常に便利なカメラで、米国などでは結晶関係の仕事をしている処には何処にでも置いてあるカメラです。誰方にでも気易く使えて、写真の解析も容易です。このカメラを使えば、格子常数と空間群の決定ぐらいいは、専門家に相談するまでもなく、誰方でも御自分で直ぐ出来てしまうでしょう。理、工、農各学部の研究室で、又結晶性の物質を生産する工場の試験室で、充分に威力を発揮すると思われるカメラです。教育的にも、学

生に逆格子と空間格子との関係や、空間群による消滅法則を会得させるための演習問題として、プリセッションカメラでとった写真が効果的に使用されている例を見たことがあります。

第1図 はプリセッションカメラでとった逆格子の写真の一例であります。

プリセッションカメラで逆格子の写真がとれる理由は、電子回折で網目模様がとれるのとよく似た理由によっています。電子回折のときには、入射線が結晶の逆格子面にはほぼ垂直に入ります。薄い結晶には多少のしわが出来ていて結晶の方位は場所によって僅かにことなっているのと、Ewald の反射球の半径(波長の逆数)が非常に大きいために、多くの逆格子点

が反射球を切ります。従って又この場合には写真乾板を入射線に垂直に静止しておいたままで、逆格子の拡大図の網目模様が得られます。(第2図参照)。

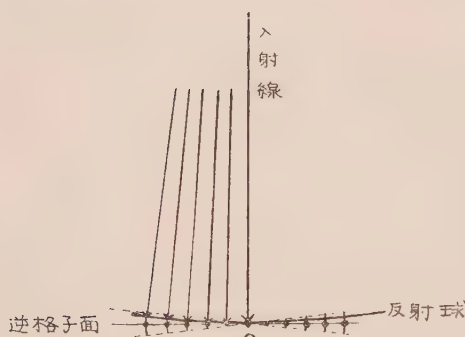
プリセッションカメラでは普通比較的波長の短い X 線、たとえば $\text{Mo K}\alpha$ をつかいますが、それでも反射球の半径は電子線の場合の半径の十分の一以下です。従って逆格子



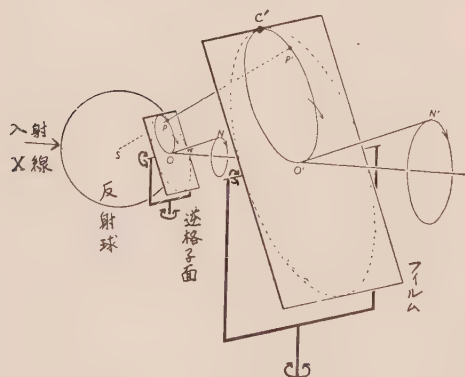
第1図 弗化水素, hkn 反射.

(By the courtesy of Profs. M. Atoji and W. N. Lipscomb.)

* 名古屋大学教養部, 理学部物理学教室



第2図



第3図 (Buerger)

点が反射球を切るためには、逆格子面が入射 X 線と垂直な方位から 10° 乃至 30° 位傾く必要があります。又正しい逆格子の拡大図を得るためには、フィルムをつねに逆格子面に平行にたもつように工夫しなければなりません。プリセッションカメラでは第3図に示した機構をつかっています。逆格子面の法線が（従ってこれに平行なフィルムの法線も）入射線の周りの円錐上をミソスリ運動します（Precession とはいっても、結晶やフィルムがこれらの法線の周りに回転するわけではありません）。第3図の O, P の二点を通る円（実線）は反射球と逆格子面との切り口です。この切り口の円がプリセッションカメラの運動につれて逆格子面上を回転し、一週期のミソスリ運動の間に（点線の円の内部にある）各逆格子点を二度切ることになります。

プリセッションカメラの特徴の一つは、ただ一度だけ結晶試料をゴニオメーター・ヘッドにマウントすれば、そ

れだけであらゆる hkl 反射の写真がとれることです、一つの逆格子面から他の逆格子面にうつるためには、ただゴニオメーター・ヘッドを回転軸のまわりに適当な角度だけ回転すればよいのです。この際たとえば逆格子の c^* 軸の方向とゴニオメーター・ヘッドの回転軸の方向とを予め一致させておきます。こうして $(h0l)$, $(0kl)$, (hhl) , (hhl) , 等の c^* 軸を含む任意の逆格子面の写真が簡単にとれます。

ワイセンベルグカメラではたとえば c 軸に垂直な逆格子面 $(hk0)$, $(hk1)$, $(hk2)$, 等の反射がえられます。従ってワイセンベルグカメラとプリセッションカメラは互に相補的な役割を果たします。

以上にのべた様な理由で、プリセッションカメラは結晶の研究に不可欠な道具の一つになって来ました。更に又、プリセッションカメラの以上のべて来た特徴をつかって始めて容易に行えるようになった研究もあります。たとえば Lipscomb 研究室では、プリセッションカメラをつかって低温における結晶構造の研究をいくつかして来ました。室温では気体か液体であるような物質を低温で単結晶にしてしらべるのですから、できれば一つの結晶試料でマウントをしかえることなく、すべての写真がとりたいのです。プリセッションカメラはまさにこの目的に適したカメラであります。

以上、大体プリセッションカメラのすぐれた特徴ばかりをあげて来ました。そこで以下では、公平を期するため二三の欠点をあげることにします。

まづ、プリセッションカメラでは管球の何処から洩れ出た X 線のために写真がカブレことがあります。この対策は簡単です。X 線管を鉛板で蔽って、不必要な X 線が出ないようにします。Buerger 研究室では、更に巧妙な設計のアタッチメントを管球とカメラのスリットとの間に挿入して、不必要な散乱 X 線を取り除いていられます。

次に回折斑点が二つに分裂することがあります。これは逆格子の原点を通る逆格子面の写真をとるときには、通常は起らないことです。しかし、もし仮りに第 3 図で O' 点がフィルム面上にないとすると、そういうことが起ります。すでにのべたように、カメラの一週期の運動の間に、各逆格子点は反射球と逆格子面との切り口の円を二度切ります。この各回毎にフィルム上に出来る回折斑点の位置が一致するためには、 O' 点がフィルムの面内にある必要があります。

ここには紙数の関係で説明しませんが、プリセッションカメラをつかって逆格子面 ($h1l$)、($h2l$)、等の写真をとることもできます。これらの写真をとるためにはフィルムを適当な距離だけ結晶の方へ移動します。この移動の距離の調整が不十分なとき、(これは setting error と呼ばれる)、上にのべたのと全く同じ理由で回折斑点の分裂がおきます。

このように回折斑点の分裂をさけるためにはフィルムが一定の位置におかれなければならないので、プリセッションカメラでは multiple film method をつかうことができません。multiple film method というのは、多くのフィルムを重ねて使用し、各フィルムの有効露出を変化する方法で、ワイセンベルグカメラなどで写真を取り目測法で強度測定をするとき、非常に便利な方法です。

プリセッションカメラにおけるフィルムのカブリを最小限におさえ、しかも回折斑点の分裂が起らないようにし、従って multiple film method の使用を可能にする簡単な方法が一つありそうです (飼沼, Lipscomb)。フィルムの直前にカメラの一週期の運動にともなって一回転する様な板をとりつけます。この板状スクリーンに、たとえば第 3 図の $O'P'C'$ に沿った半円環の孔をあけます。こうしておけば、反射球と逆格子面との切り口の円が各逆格子点を切る二回のうち一回だけフィルムの上に回折斑点を生ずることになります。

この場合には勿論もはや回折斑点の分裂はおこりませんから、multiple film method がつかえることになります。* 露出時間が二倍になるのは致し方ないことですが、multiple film method で時間をかせぐ方も考慮し、フィルムの入れ替えなどについてやす手間の減少も併せ考えると、ここに提案した方法の方が時間的にも多少得なようです。フィルムの直ぐ前面にスクリーンをおきますから、管球から洩れ出た X 線などのための写真のカブリも最小限におさえられるわけです。

普通のプリセッションカメラを用い、multiple film method がつかえない場合にも、目測法でなくマイクロフォートメーターで反射強度を測定すれば、正確な強度測定が可能です。(森本信男博士による)。

* ただし、フィルムを通過したことによる X 線強度の弱まりかた (透過率) は散乱角に依存する。

又積分反射強度の測定をすれば、たとえ回折斑点の分裂がおこっても差支えなくなりま
す。Buerger 教授等は Dawton の方法に従って、普通のネガティブフィルムをもう一度
他のフィルムに焼きつけてポジティブフィルムをつくり、黒い地のなかに斑点がぬけるよ
うにし、その各斑点での光の透過量を測定することにより、積分反射強度を測定されまし
た。又、Nordman, Patterson, Weldon 博士等は、機械的な積分機構をもつプリセッショ
ンカメラをつくられました。

普通のプリセッションカメラについても Buerger 教授が最初つくられてから、すで
に 20 年に近い歳月が経って居り、その間に機械的な構造についていくつかの試作改良が
行われました。Buerger 教授の処では三種類のプリセッションカメラが働いています。
第一は Buerger 教授の著書にでている型のもの、第二は東大の鉱物学教室に入っている
Charles Supper 製のもの、第三は更に最近これを改良した Otto von Heyde 製のもの
です。他に G. E. 製のものや、Valentin Jäger 製のものもあるとのことでした。

紙数の関係もあって、プリセッションカメラの実際の使用上便利な計算図表や数表の研
究についてはのべるできませんでした。

最後に筆者は、上田良二、W. N. Lipscomb, M. J. Buerger, 定永両一の各教授に深く
感謝します。これらの方々の激励がなければ、私のプリセッションカメラに対する関心は
深まることもなく、従って又この原稿を書くこともなかったでしょうから。

文 献

- M. J. Buerger : The Photography of the Reciprocal Lattice, American Society for X-ray and
Electron Diffraction (1944).
M. J. Buerger : X-ray Crystallography, John Wiley, New York, 1942, P. 206
R. H. V. M. Dawton : Proc. Phys. Soc. **50** (1938) 419.
W. N. Lipscomb : Norelco Reporter **4** (1957) 54.
N. Morimoto : Private Communication
Y. Kainuma & W. N. Lipscomb : Unpublished.
C. E. Nordman, A. L. Patterson, A. S. Weldon, & C. E. Supper : Rev. Sci. Instr. **26** (1955)
690.

日本結晶学会誌, **I**, 36, (1959)

化学組成の変化と珪酸塩の構造

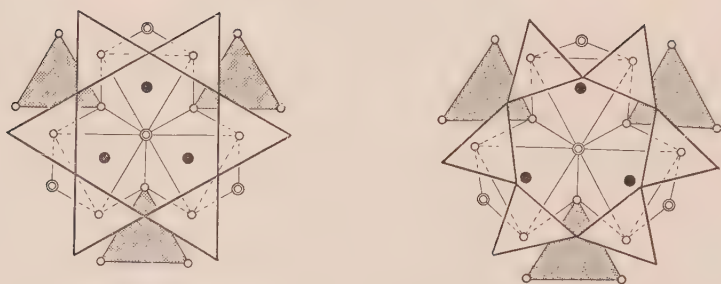
竹 内 慶 夫*

Nepheline, $(K_{1-x}Na_x)AlSiO_4$, の構造に関する最近の研究¹⁾ 及び hexagonal $CaAl_2Si_2O_7$ の構造解析の結果²⁾ は互いに共通した又珪酸塩の構造全般にも関係する所の一つの点
を含んでいるのではないかと思はれる。これを一言にして言へば、珪酸塩における $Si(Al)$

* 東京大学理学部鉱物学教室

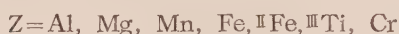
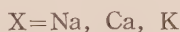
—O 構造単位 (building blocks) の構造は “rigid” なものでなくその外部の陽イオンの性質に応じて変形し易いものであるということで、これを他の言葉で表現するならば、「固溶体を形成する一つの鉱物種においてその Si(Al)—O 構造単位は異った形をとりうる」ということにもなる。orthoclase, KAlSi_3O_8 , が単斜晶系であるのに対し albite, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, が三斜晶系に属するのは K^+ をそれよりイオン半径の小さい Na^+ で置換したことによる Si(Al)—O frame work の歪みによるということは周知のことであり、その他個々の場合について幾何学的理想構造から変形した構造が報告されていることを思うならば、上記の事柄は別になんの変哲もないようであるが長石の様な三次元の frame work ばかりでなく、 Si(Al)—O 構造単位が group の形であろうと ring, chain 或いは sheet であることを問わず珪酸塩全般を通じて同形置換又はそれに類似した原子の入れ換へが行はれた際は構造単位の形の変化に考慮が払らわらるべきであるという所にその重要性がある。

$(\text{K}_{1-x}\text{Na}_x)\text{AlSiO}_4$ に関する最近の研究というのは、この固溶体において $x=0.031$ 及び $x=0.25$ に対応する化学成分のところに転移が認められ、これは Na^+ の置換による AlSiO_4 —frame work の形の変化によることが明らかにされたものである。又 hexagonal $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ は hexagonal $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ と同じく $(\text{Al}_2\text{Si}_2)\text{O}_8$ sheet の構造からなることが判明したが前者では後者にくらべてその sheet が大巾に変形して三方晶系の対称を持っていることが明らかにされた。この sheet の形の変化にはそれらの間に入る陽イオンの種類の変化が寄与していることは明瞭であり $(\text{Al}_2\text{Si}_2)\text{O}_8$ sheet の non-rigid な性質を示すものと言えよう。hexagonal $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ の構造が以前から知られているにもかかわらず、³⁾ hexagonal $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ の構造が長年の間未解決⁴⁾ のまま残されていた原因の一つは、この様な Si(Al)—O 結合の non-rigid な性質についての一般的な概念を吾々が持ち合はせていなかったからである。この sheet の形の変化を詳細に追究するには、 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 固溶体の構造を追跡することが必要とされるが、これらの事柄は長石類の転移その他種々の問題にも何らかの示唆を与へるであろうことが想像される。というのは K^+ , Na^+ 及び Ca^{++} イオンの温度による有効イオン半径の変化の度合の相違が長石構造の変化に関係あると思はれるからである。以上の問題に関連して興味あるのは Bates 等⁵⁾ によって言はれ後 Roy 夫妻⁶⁾ により実験的に立証された “miss fit” の考えである。これは chrysotile, $\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_8$, の形態に関するもので chrysotile の Si_2O_8 —sheet はこれに重なる八面体の酸素の層の中に入る陽イオンの種類に応じて彎曲することを示したものである。この八面体の位置に Mg^{++} が存在する場合、 Mg^{++} のイオン半径は Si_2O_8 の酸素原子と OH が作っている八面体の空隙より大きい為、八面体の層を引き伸ばすことになり、その結果 Si_2O_8 の層を内側にしてパイプ状となるが、 Mg^{++} の代りに Al^{+++} を入れた場合は、そのイオン半径が小さい為八面体の層を引き縮めることになり、こんどは前と逆に Al^{+++} の層を内側にしてパイプ状となる。所が Si をそれよりイオン半径の大きい Ge で置換した場合は八面体の大きさが丁度 Mg^{++} の大きさに適合する為、 $\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Ge}_2\text{O}_8$ は板状の結晶として得られる。これも chrysotile という鉱物種の特殊な問題としてではなく、外部陽イオンの影響による Si—O 構造単位の可撓性を立証する一つの例として把握すべき現象であろう。



第一図 Tourmaline 構造の構成単位， 右：Mg-tourmaline， 左：(Al, Li)-tourmaline，
黒丸：Mg, Al, Li, 白丸：酸素，白二重丸：OH, BO_3 三角形は陰影を施してある。

このような珪酸塩構造単位の non-rigid な性質に注目すると，その化学組成の多彩な点でよく知られている tourmaline の構造において異った形を持つ Si-O 構造単位が見出されても決して不思議でないように思われる。tourmaline の化学組成は一般に



で示される。Donnay, Buerger⁷⁾ 及び Ito, Sadanaga⁸⁾ により夫々殆ど同時に発表された構造は，それが Si_6O_{18} の polar な ring より成る点では同じであるが，この ring が前者では三方晶系の対称を持つに対し後者のものは六方晶系の対称を持つ点が異り，この差違は現在まで一つの疑問とされている。しかしながら Donnay-Buerger の決定したのは同じ tourmaline であっても Mg-tourmaline であり，Ito-Sadanaga によるのは (Al, Li)-tourmaline でその化学組成の異なる点に注目すると以下のような議論が成立するのではないと思われる。先ず Si_6O_{18} ring (第一図には2つの四面体に共有されていない頂点は全部下向であるように示してある) と BO_3 の三角形及び OH が第一図に示す様に排列したものが構造の基本単位を構成している。 BO_3 の平面は Si_6O_{18} ring 外部の OH と同一平面内にあり，又中心の OH は ring の下向の頂点の酸素原子と同一面内にあって，これらの原子が図のように3つの八面体を作りその中に Mg, Al^{+++} , Li^+ 等が入る。(Al, Li)-tourmaline ではこの八面体の位置は Al 及び Li(Al:Li=3:2) で占められ，その有効イオン半径は六回対称軸を持った ring が作る八面体の空隙に丁度適合する大きさである，然らながら Mg-tourmaline ではこの位置はすべて Mg^{++} で占められ，そのイオン半径が空隙より大なるため Si_6O_{18} の下向の頂点は外部へ上げられる結果となり，そのために図の様な形をとる。興味あることは今，第一図から B をとり去り残りの構造が無限につづいて sheet を形成したとすると，これは前にのべた chrysotile の sheet に相当することである。sheet の弯曲の原因となった陽イオンの置換がその sheet の構成単位であるところの有限な ring に対してなんらかの変形をもたらしても決して不思議でないであろう。事実，Donnay-Buerger の構造を詳細に検討すると三回対称軸を持った ring を構成する個々の SiO_4 四面体の底面は同一平面上にないことにも気がつく

のである。

このように ring の形が変化すれば unit cell の大きさにも影響を与えるであろうことが相像される。事実, Epprecht により Fe, Mg 系列の tourmaline と Al, Li 系列のそれとでは unit cell の大きさに変化のあることが指摘されている⁹⁾が, しかし, この様な unit cell の変化への直接的な原因にあづかっているのは ring の形ではなく, 他の陽イオンが入る八面体の大きさであることは明らかである。従って以上の議論の如く Si—O building blocks の non-rigid な性質を云々することは, 云いかへれば珪酸塩の構造は本質的に cation-oxygen の骨格で決まるもので, Si—O building blocks は形式的に珪酸塩の分類に役立っても構造全体としては結局 cementing material 的存在であると言うことになり, ここに珪酸塩の構造に関する Belov の考え¹⁰⁾に一脈相通ずることになるかも知れない。現在一つの話題になっている enstatite, MgSiO_3 —diopside, (Ca, Mg) SiO_3 —wollastonite, CaSiO_3 —rhodonite, (Mn, Ca) SiO_3 —pyroxmangite, (Mn, Fe, Ca, Mg) SiO_3 等一連のメタ珪酸塩の構造の変化,¹¹⁾或いは雲母の多形の問題¹²⁾等すべて以上の議論に関連したものであり, 何れにしても実験的に Si—O building block の変化を追求することは, 珪酸塩の構造の本質を理解する上に重要な問題であろう。紙面の都合で詳細は省略するが Donnay 夫人よりの私信によれば, 目下特にイギリス, ロシアの学者間で Si—O—Si 結合角の問題がトピックスの一つとして注目されているとのことである。

文 献

- 1) Donnay, G. 私信 (1959)
 - 2) Takéuchi, Y. and G. Donnay : Acta Cryst. **12** (1959) 495.
 - 3) Ito, T. : *X-ray studies on polymorphism. maruzen, Tokyo.* (1950)
 - 4) Donnay, G. : Acta Cryst. **5** (1952) 153.
 - 5) Bates, T. F., F. A. Hidebrand and A. Swineford : Am. Mineral, **35**, (1950) 463.
 - 6) Roy, D. M. and R. Roy : Am. Mineral, **39**, (1954) 957,
 - 7) Donnay, G. and M. J. Buerger : Acta Cryst. **3**, (1950) 379.
 - 8) Ito, T. and R. Sadanga : Acta Cryst. **4**, (1951) 385.
 - 9) Epprecht, W. : Schweiz Min. Petr. Mitt., **33**, (1953) 481.
 - 10) Belov, N. V. : Acta Cryst, **10**, (1958) 757.
 - 11) Liebau, F. : Acta Cryst, **12**, (1959) 177.
 - 12) Hendricks, S. B. : Am. Mineral, **24**, (1939) 729.
- Takéuchi, Y. and R. Sadanaga : Acta Cryst, **13** (印刷中)

日本結晶学会誌 I, 40, (1959)



Pepinsky 研究室のこと

星 野 禎 男*

二年半程米国に留学して4月上旬帰国したところ、日本結晶学会誌を創刊するので何か書けとのことで、在米中師事していた、Pepinsky 教授の研究室のことも書いて責任を果たしたいと思います。

渡辺教授がかつて日本人として始めて Pepinsky 教授の所に行かれ、その門戸を開放されて以来、数人の日本人があいついで留学されたので、同教授については、すでに多くの方がお聞きおよびのことと思う。Ray Pepinsky 教授は Zachariasen 教授のお弟子であり、現在 Pennsylvania 州立大学の研究教授 (Research Prof.) として、後に述べるような大研究室を管理運営し、また Brookhaven 国立研究所の Consultant もして、大学内外にかなりの勢力をもっている。その気短かな性格についてはいろいろ面白いエピソードもあるが、とにかく年々発表される非常に数多くの論文がものがたっているように、何はともあれその精力的な活動ぶりは驚歎に値する。まず彼の采配をふるっている X-ray and Crystal Analysis Lab. (最近では Crystal Research Lab. と称している)

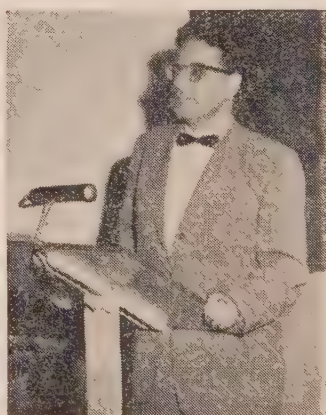


写真1 R. Pepinsky 教授

と称する研究室の概観を述べることにしよう。

この研究室はその名の示すように X 線結晶解析がもっとも大きな部分を占めているが、研究の内容から三つの部門に分かれている。第一はもちろん X 線解析の部門で、現在 Pe 教授随一のお気に入りの岡谷博士が實際上この group を指導して活躍しておられる。第二は solid state group と呼ばれ、強誘電体の研究を主としている。かつてここには白根博士、Dr. Jona, Dr. Frazer, らが活躍しておられたが、現在では Dr. Vedam がこの group の原動力



写真2 誘電測定、左から Dr. Vedam, Pepinsky 教授、岡谷博士、筆者

* 東京工業大学物理教室



写真3 結晶方位自動記録装置
と Dr. Drenk

研究者、技術者の外に、大学院の学生が常に数人はおり、これらにタイピストや製図や、パートタイムの雇員なども加えると、総勢 50 人にも達する人が常時働いているという大所帯である。

次に実験設備の主なものを見てみよう。まず X 線室には、数台の X 線装置（すべて封入 X 線管を用いたユニット）に約 10 台の Weissenberg camera (Supper または Unicam) などがセットしてあって、それらが常時動いているのは偉観である。また Micro-beam tube とそれにセットする Micro Weissenberg camera, Mo の disk をターゲットにした回転対陰極装置（これらはこの Instrumentation group の製作したもの）、G-E Diffractometer などがあり、また単結晶の三次元強度データーを自動的に計数管で測定するスペクトルメーターが現在調整中である。このほか別室に二台の Conduction type の低温用 Weissenberg Camera があり、このうち一台は液体ヘリウム用で、10°K 以下迄の測定結果がでている。回折装置は以上の如くであり、もちろんこのほかに試料調整のための小室があり顕微鏡、比重測定装置等があるが、解析のためには、有名な Analogue Computer X-RAC, S-FAC がかなり大きな一室におさめられている。これについては広く知られていると思うので詳述はしないが、X-RAC は Fourier 級数の、S-FAC は構造因子の計算を行う計算器で電子計算器の発達してきた現在、今更これらを作る必要はないと思うが、あれば甚だ便利で、筆者も何十回となく利用して恩恵にあずかった。しかし構造解析の最後の段階（原子位置の精密決定等）にはやはり電子計算器の助けをかりねばならず、この大きな研究室にも、まだその設備はなかった。そのため他所に計算に出かけたが、Vand 教授を中心とする小グループにより IBM 704 用のプログラムが作られており、カードパンチ器等の備えはあるので、もし研究室専用の計算器をもっているならば、（近くそれも実現するようであるが）研究の進行は画期的に発展すると



写真4 X-RAC 操作台と渡辺教授

* Dr. Vedam は最近インドに帰国され、その後任についてはまだ聞いていない。



写真5 IBM 704 用プログラム
ムボード。テープを持っている
のがVand 教授

arch Associate 以上の人) が、教授を除いて、いつもほとんどすべて外国人である点にある。私の滞在中に居た人々の国籍をざっと拾ってみても、英、仏、伊、和、デンマーク、フィンランド、インド、エジプト、チェッコ、イスラエル等と実に多彩であり、国際研究室の観がある。そのため、世界各国の人々と研究以外のことで、いろいろと話し合う機会が多く、非常に有益であった。きておられる少数の人々が、必ずしもその国の国民性を代表するわけではないが、やはりそれぞれの国民の性格をある程度あらわして興味深かった。私が行った頃は、丁度スエズ問題がやかましく、エジプトから来ていた Dr. Armed をかこんでさかんに議論していた。ソ連の人工衛星成功の時は、科学的に興味ある問題でもあり、学生達の間でも、その話題がしばらく続いたが、一般に、時局とか政治とかに対する関心はアメリカ人よりもヨーロッパ人の方がかなり強いようである。フランスから来ていた若い研究者の一人は、この点でかなりこっぴどく米国人を評していた。たとえば「フランスではカフェ等で口角泡をとばして時局を論じているのはふつうであるが、アメリカでは話題といえば、新型の自動車の話しにきまっている」といった調子である。

さてこのように Pe 教授は外国人研究者を集めて研究させ業績を挙げているわけであるが、留学者の特徴として、大ていの人が一年乃至二年といった短期間で帰国してしまうために、結晶解析のように長い年月を要する研究の進展のためにはかなりな不利をまねかれない。

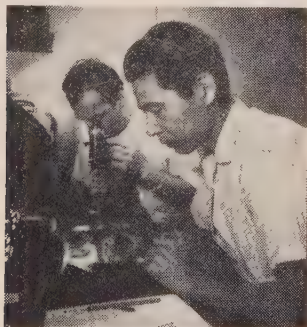


写真6 結晶をセッティングしている
広川博士

思われる。次に Solid State Room に目を移すと、ここには誘電率温度変化を自記々録する装置を含め、低高温の誘電的性質測定のための各種機器、光学顕微鏡用ステージ、比熱測定装置等があり、またコリンズの He 液化装置をもっている。このクライオスタットを利用して、液体 He の温度誘電的性質を測定できるようになっている。結晶のカッターもここでは重用な機械の一つである。*

以上まったく大ざっぱに研究室の中をのぞいてみたが、この研究室の特異性の一つは、研究者 (Research Associate 以上の人) が、教授を除いて、いつもほとんどすべて外国人である点にある。

たとえば、研究半ばで帰国した人のあとを新しく来た人が受けついても、その人の性格によっては、始めからやり直さなくては気のすまないこともあろうし、語学や研究室の事情に慣れるだけでも時日を要するなどの事情もあって、なかなか困難な問題である。現在の主要テーマの一つに生化学的に重要な物質の構造解析があるが、これらは非常に複雑な構造であり、上の事情が研究の進行をかなり妨げていることは否めない。広川博士がわずか一年余の滞在中に、前々から懸案のオーレオマイシンの構造

* これら研究室の設備や実験方法については、Chem. Eng. News (1958), 36, No. 29, 90~95. に写真解説がのっているので、興味ある方は参照されたい。

を解決されたことは、この意味でも高く評価さるべきものであると思う。上の事情は Solid State group では多少は異なる。現在の主要テーマは新しい強誘電体物質の発見開拓ということにあるが、一つの物質について、更につこんだ研究を深く押し進めることはあまりやられていない。そして、それをするためには、やはり時間的に制限されずにゆっくり落ついて研究ができる条件が必要であろう。こういったことは、他の面から見れば、この研究室が一つの代表的なアメリカ的研究の進め方をとっているからだともいえるであろう。

さて最後に Pe 教授の主宰する Groth Institute にふれねばなるまい。結晶の研究者で、Groth の “Chemische Krystallographie” をひもほどいたことのない人は少ないであろう。それほどにこの著書は、その最終刊が 1919 年という古典に属するものであるにも拘らず、結晶学者に重用されてきた。Pe 教授が、この Groth の業績を引ついで、結晶の諸性質をより広く、より正確に収録する大百科辞典の編集を思いついた動機の一つは、新強誘電体発見を日ざす研究途上で、結晶の対称その他の性質を調べるのに必ず参照していた Groth の著書が、結晶形態学或は光学的性質等のみから得た結果を与えているために、時として誤った記載をしていることを見出したことにあるのではないかと思う。とに角この企画を思い立った彼は、広く世界の関係学者の意見を聴いた。しかしその趣旨に賛成でも、実際面においての意見の相違もかなりあり、なかなか前途困難を思わしめたのであったが、彼の並々ならぬ熱意と努力で、Penn State Univ. の中に、Groth Institute を設立し、第一回の会議を 1958 年 4 月に開くことができた。この会合には約 60 人の学者が集まり、Pe 教授、Vand 教授らの編集方針や技術上の面についての説明がなされた。またこの時 Ewald 博士が Groth 教授の思い出という話をされた。Ewald はかつて Groth に師事しておられたことがあり、Groth が Chemische Krystallographie を書く時、研究室員を督励叱咤し、時にはこき使ったというような興味あるエピソードを紹介され、Pe 教授が同様なことで研究室員を困らせることのないように……といわれた時には満場の爆笑（失笑も含む？）をかった。とにかくこうして発足した Groth Institute は先ず第一段階の 10 年計画の一步をふみ出した。^{*} ちなみにこの計画によると、百科辞典といっても別に書物として刊行するのではなく、結晶の構造上の諸常数はもちろん、その物理的・化学的性質をも網羅してこれを IBM 計算器用のカードにパンチし、更にこれをテープにとって保存し、適当な分類のもとに整理して、要請があれば、それを引出して recopy を print して送付するといった方法をとることになっている。

日本結晶学会誌 I, 43, (1959)

ヨーロッパの研究室訪問記

細 谷 資 明^{**}

56 年秋から 2 年近く英国の Cardiff にある大学で構造解析の仕事をし、その間に英国内

^{*} 最近の手紙によると、大学敷地内に建設中であった建物も完成したとのことである。

^{**} 東京大学物性研究所

の結晶学関係の大学、研究所を約 10 ケ所見学した。また帰国の直前、58 年の夏に欧州大陸数ヶ国でも 15 ケ所程訪ねる機会を得た。元来知識も興味も狭い上特に大陸では言葉が不自由であったり夏休みにかかったり、見聞が偏っていたり時にはとんだ間違いもあるかも知れない。その点はどうぞお許し頂きたい。

まず英国では Bragg 父子以来の伝統であろうか、X 線結晶学が非常に盛んだという印象を受ける。特に結晶解析をやっている人が日本に比べて多いようである。英国内では何となく Cambridge の Cavendish Laboratory の存在は大きい。ここを訪問したのは 57 年春で、Dr Hirsch の group が電子顕微鏡による転位の直接観察に成功した後約 1 年経っており活潑に仕事を進めているようであった。別刷を送っておいませいもあろうか、運よく暇があったと見えて Dr Hirsch の方から appointment をくれて、翌日 Al と stainless steel についての結果を 1 時間程話してくれたのには感激した。その時の印象では像のコントラストを dynamical theory で計算すること、今まで理論的に予言されていた転位の behaviour を一々立証すること、金属の力学的性質と転位の関係を調べることなどを目標としているようであった。Dr Cochran も多くの重要な仕事で有名であるが、訪ねた時は丁度測定中で、counter の読みを記録している所であった。精密測定によって有機化合物や遷移金属の電子分布を調べるという方に力を入れているらしい。後にこの研究所へ留学された上田(隆三)先生の話でもこの二人が Cavendish の双壁だということである。その他 Megaw, Wooster, Cosslett, さらに Perutz や Kendrew などの指導者がいて全体を合わせれば相当数の研究者になろう。当時 scintillation counter も使っていたし、沢山の封じこみ管の他に英国では珍しい回転対陰極管も二三台動いていた。解析をする人の話ではフーリエ合成は Hollerith (カード式 IBM と同じ) か EDSAC I (当時 II は未完成) のすいてる方でやるとのこと。カードは operator が拾ってくれるし、テープは puncher がやってくれる、能率も上る筈である。一方廊下には小博物館があって初代所長 Maxwell それから Rayleigh, Thomson, Rutherford, Aston 等の使った器械と並んで Bragg 父子の使った X-ray spectrometer が陳列してあって無言の激励を与えているようである。これ以上は上田先生の手記に譲ろう¹⁾。Hirsch の所にいた Dr Gay は鉱物学教室の方に移り長石に何かの解析をやっている。そこでは fine focus tube を主に使っているが、古い gas tube が一本あった。filament がなく従ってタンダステンが target に蒸着せず純粋に target だけの線が出るので鉱物の同定に使っているとのこと。英国製のノレルコ型装置があったけれどこれは悪い所だらけで何もかも改造したそうである。ついでながら英国では封じこみ管は医療用しか作っていないので工業用は輸入している。そのとき大学だと免税制度があって、その許可が直ぐ下りたいやなかなか下りなかったというような話を物理学会の X 線解析グループの総会で聞いたことがある。

次に Oxford では Dr Hodgkin の研究室が Science Museum にある。Museum の大きい建物のあちこちに散らばっている古色蒼然たる部屋から新館へ移転しかけている所で、案内してくれた Dr Powell は pigsty からぬけ出したとっていかにも嬉しそうであった。pig とは豚かと書いて見せられて驚いたが、本箱には英漢だか漢英だかの辞書が置いてあった。雑誌「X線」を出して見せて、漢字だけ引いて大意を察するというような

話であった。方々でよく欧文で書いてくれるように日本の研究者に伝えてほしいと言われたが、この人は例外らしい。そしてここ数年手がけているらしい *clathrate compounds* についての系統的な実験結果を話してくれた。解析の計算には大学の Hollerith から DEUCE (National Physical Lab. の電子計算機) に重点が移りつつある時期であった。ペニシリンとビタミン B_{12} の解析で有名なこの研究室は今度はたしかインシュリンをやろうとしていると後で聞いた。

London の盛り場 Piccadilly Circus から程近い所に Bragg が所長をしている Royal Institution がある。ここでは Cardiff 出身の Dr Phillips に案内して貰った。水圧式のおめかしいエレベーターでゆっくり上って行くような所であるが、Phillips の作った装置はすばらしい。3 circle goniometer で結晶を一度 set すれば後はほとんどの方向に動かせる。counter は 1 軸回転であるが、monitor が一定数数える間 1 点で止って測定し、すむと自動的に小さい角だけ移動する。switch をきりかえると monitor との比を自記させる。一方 precession camera と microdensitometer を使う測定もしており、それによって ox haemoglobin を解析中であった。計算は Cambridge の EDSAC を使うとのこと。

ロンドン大学には college が沢山ある。その一つ Birkbeck College は夜間大学であるため見学には便利である。Prof. Bernal がこういう大学におられるのも偶然ではないのかも知れない。Beavers-Lipson strips で和を作ることを電話の selector を利用したリレー式計算機にやらせるようにしたのがあったり、手製の photometer があったりするが、最新の microdensitometer もある。Guinier カメラが 2 台、Weissenberg が 4 台程もあって主にリボ核酸などの解析をやっているらしい。Dr Booth の作った computer (Apex) は当時きいた所では結晶解析の方には余り使ってないということであった。その他この college で Dr Ehrenberg が電子レンズの収差を調べている。身体の不自由な方で痛々しい。奥さんも結晶学者で Spear の妹さんに当たるときいた。Ehrenberg-Spear 型 tube は勿論沢山使われている。diatom を透写して、その film を顕微鏡で拡大してみると相当高倍率になる。聞き違いでなければ限界は film の grain size でなく顕微鏡の方にあるとのこと。

University College には定永先生の留学された Prof. Lonsdale の研究室がある。熱振動関係の仕事をしているので低温(液体窒素)カメラがあるが、今迄のは冷い気流を送る附属装置をつけた割合簡単なもので、丁度低温専用のを建設中であった。主に有機化合物の熱振動の異方性を調べている。von Eller のフーリエ合成器械、diamag. susceptibility の測定装置などあるけれども設備はそう多くないと感じた。

Imperial College の物理では Dr Blackman を訪ねた。比熱の計算でも知られているが電子回折の実験と両刀使いである。10 μ の電子線で磁区の影響を detect したきれいな写真を見せられた。昔の Germer の実験では beam が太いため沢山の磁区の影響が入って複雑になっていたわけである。この他氷もやっていて、Dr Honjo と独立にやったということである。同じ college の化学工学の方には Dr Wilman の研究室がある。ここは Prof. Finch の引退した後なので電子回折装置が林立している感じ、しかし大部分は古い

ものである。研究は epitaxis や単結晶の変形、すべりなど、 CaI_2 で出た satellites を説明するために rotational slip を考えている。回転すると energy に subsidiary minima の起ることをベアリングの球を2層並べて直観的に説明したり、孔を沢山あけた板2枚を重ねて回転して行って moiré pattern が見え段々 Misfit area がふえることを示すなど甚だ教育的な人であった。

この他 Prof. Randall, Dr Stokes のいる King's College も一寸訪ねたが、核酸などの解析が主な仕事らしく見うけられた。

Prof. Lipson の研究室は 58 年春 X 線解析の分科会が Manchester で開かれたとき見る機会があった。ここは増築された新しい所でかなりの space を持っている。第1の group は例の diffraction spectroscopy を使って仕事をしている。数台の中1つはひどく大きく、太い鏡筒が天井を走っていて、観測者は pinhole の入れかえを電話で頼む位である。レンズの直径が 1.5m 位あったろうか、これは partially ordered alloy などの model が本質的に沢山の pinhole を必要とするためである。第2の group は Dr Woolfson を中心とする phase problem の研究者たちである。第3は数台の Weissenberg などを使う普通の解析 group である。学会の時には解析された結晶の針金模型などを展示する習慣があるが、その中で印象に残っているのは 2^4 か 2^5 通り位の probable な sign の組を与えて、それらについて二次元フーリエを計算してその中から reasonable なものを選ぶというやり方であった。これに用いたのは Manchester 大学で作った Mercury という電子計算機である。

Manchester の東北に Leeds がある。ここの大学の化学に Prof. Cox の研究室があり、富家さんが留学中であったので案内して頂いた。久しぶりに日本語が話せるのが嬉しくて見学は少し怠けてしまった。しかし丁度 57 年末に大学が購入した Pegasus を見られて幸いであった。講習会に出れば誰でも使えるわけであるが、まだ日が浅いため割合空いているらしく大学の会計などの事務計算にも使っているということであった。この計算機は英国では評判がよくて方々にあるから、類似の program を何人かが別々に作ることもある。ここの Dr Cruickshank のような人は計算法そのものに興味をもっているから他の人の program では満足しないらしく、自分で色々いいものを作ろうと張切っているように感じた。

Cardiff のことは他に書いた²⁾し、長くなるので省略させて頂く。英国には大きな centre としては上記の他 Glasgow に Prof. Robertson の研究室があるが、とうとう訪問の機をのがしてしまった。

さてこれで英国を終って大陸へ渡ろう。パリ祭が終ると学生がいなくなり、パリは観光客で一杯になるといわれる。Prof. Guinier の研究室を訪ねたのはその頃であった。広い部屋に色々な装置が並んでいる。一見して色々の人が色々なテーマで研究するために作ったり改造したりしたという感じ。ここに留学された土井さんの使われた装置もあるに違いない。フランス製の $\text{NaI}(\text{Ti})$ と photo-cell を組合わせた head にドイツ製 monochromator がついている、heater に白金 mesh を使い silicate の沢山の相を分離するのに使った高温カメラもある。粉末試料の容器を水平に固定して film と X-ray tube を

動かすようにした装置もあるといった具合である。新しい研究の一つとして radiation damage をうけた LiF が異常に強い小角散乱を示すことをきいた。金属は室温で anneal されるので低温実験の必要がある、だから金属はやらないとのことであった。その他 diamond の不完全性のことなどもきいた。計算機のことには話題を向けた所、面白いことを話された。powder pattern だけから伊藤先生の方法で結晶構造をきめることを計算機にやらせてみたが misleading だったとのこと。構造の分っているものを学生にやらせたら全く違う構造が答として出て来たのだそうである。

ベルギーに入ると首都ブラッセルと美しい中世の町ブルージュとの間にガンがあり、この大学に Prof. Dekeyser の研究室がある。結晶成長や転位観察などのきれいな実験で知られる Dr Amelinckx とは文通していたので初対面ながら懐しく、decoration のことなどにつき色々話した。whisker の作り方とか、炭素の数の違うアルコールの混晶の unit cell の大きさについての仕事などの話をきく。実験装置は zone melting もあれば paramagnetic resonance もあってなかなか手広い。commercial な装置が多い。買えるものを作るのは馬鹿らしいという意見であるから研究費はかなり多いと見える。以前 Amelinckx に送って貰った thesis がオランダ語だと思っていたが、ガンの大学ではフランドル語を学位論文に用いるべしという規則があるのだそうである。この二つの言葉は綴りや文法上の細かい点を除けば同じらしい。もっともこの大学でも昔はフランス語でよかったそうで規則が変わってからブラッセル大学に劣るようになったという話である。

ブラッセルでは万国博が開かれていた。研究室ではないけれども、その中の国際科学館について一寸ふれよう。ここは分子、結晶、遺伝という三テーマに焦点を絞って各国が研究成果を展示している。結晶の部では例えば英国からはビタミン B₁₂ などのモデルをという風にして沢山並んでいる。ソ連の電子回折装置も珍しく、またペルチェ効果を利用したソ連製電気冷蔵庫もあった。結晶の色々な啓蒙的な展示はガンの大学で受持っている。例えば棒磁石を上下二段に並べたモデルを互にずらしては転位の走る説明をしたり、単結晶を叩いた音が熱処理などによってひどく違うことをきかせるもの等々、盛り沢山であった。傍らのボックスのボタンを押すと Göttingen 大学出品の映画が始まる。普通の F-centre の話だが他にみてる人もなしボタンを押した以上立去るのは悪いかななどと思っている中に第3の電極を入れて電流を control する話が出て来て結局 transistor の元祖はこちらであると結ぶものであった。

ブラッセルの南部に ERA(European Research Associates) という物性研究所がある。詳しいことはそこにおられる寺尾さんの書かれたもの³⁾に譲ろう。化学の人が多いせいか、draft を備えた試料準備室が方々に沢山ある。金属部門の head が冶金の人なので硬度計と研磨機がひどく多い。研究員は 40 人位でそう大きくない。元ガンにいた Dr Votava が例の Hirsch たちの実験を Co 薄膜でやっていた。

オランダでは Amsterdam 大学の Prof. MacGillavry の研究室を訪ねた。教授始め他の人も休暇で殆んど不在、最近アメリカから来た Dr Brown という人が待っていて案内してくれた。別に珍しいものもない。Weissenberg 写真は photometer で測定する、計算は IBM 650 を借りるとのこと。同型の計算機を数学教室で手作りしたらしいが、そ

の方はまだ programming をしていないということであった。アメリカ人の気安さなのか是非にと夕食に招いてくれたので Dr Brown のアパートで奥さんの手料理を御馳走になり、留学の体験などを語り合う。

Utrecht では駅の直ぐ近くに Prof. Bijvoet の研究室がある。教授は Cardiff へ来られたこともあるが丁度不在、Dr Peerdeman に案内して頂く。殆んど Cu target 許りなのできいてみると、吸収端にそう近くなくても Friedel 則からの外れが出るので大抵は Cu で足りるということであった。地元だけに Nonius の Weissenberg が少くとも 4 台はありその中 1 台は特に精密に作らせたので値段が倍位になったとか。また Rimsky の retigraph (Nonius 製) もある。しかしアメリカ製の分光計に scintillation counter の unit だけ Philips 製のものをとりつけたのもある。時計旋盤で結晶を随分細く削っている。劈開し易いものは適当な液体でぬらし、パイトには steel とか diamond などを使っている。X 線だけでなく nuclear mag. resonance の装置を新しく組立て中であった。Cardiff の近くの英蘭合資の会社で作った Zebra という計算機が調整中であったが、その納入がおくれている間に数学者と結晶学者とが協力して program を作ったので丁度よかったという。研究室は数年前に普通の家二軒をぶちぬいて作ったもので間取りなど雑然としているけれども非常に充実した感じがする。名札に Drs とあるのは Dr コースに入る資格のことだそうであるが、Dr をとらずに会社へ行く人も多いそうである。

ドイツに入ってハンブルグから先ずベルリンへ飛ぶ。Max Planck Gesellschaft の Fritz Haber Inst. に留学中の神戸さんにお世話になった。ここは高良さんも留学された所である。Prof. Hosemann は paracrystal の model からの回折を光学的に変換して調べた結果や, termination effect をうまく処理して精密な電子分布を出した仕事などにつき説明される。不確定性原理にまで説き及ぶと大変だということでも次に移る。Prof. Borrmann の所では Borrmann 効果を利用して Si と LiF でとった転位の X 線写真を見せられ感銘を受けた。

ハンブルグの Prof. Raether の研究室は鈴木(皇)さんの留学された所。ここは放電と電子回折とに大別され研究者約 35 人に対し工場に人が 8 人いる。電子回折ないし顕微鏡が数台皆大学で作ったもの。Faraday cage で電子の強度を測っている、これだと非弾性散乱を除き得るので具合がいいとのこと。

南へ下ると東独との国境に近く Göttingen がある。そこの物理は F-centre で有名な Prof. Pohl の後を Prof. Hilsch が継いでいる。極低温での物性一式を測れるので有名な所。クリオスタットが各室各装置についている。He の外を H₂ 更にその外を O₂ で囲む。150 気圧の He ボンベを pump で引き膨脹と蒸発により液化する。2 時間位で容器に一杯になるそうである。液体ヘリウムの温度で蒸着した Bi, Ga などの薄膜の温度を室温まで上げながら電子回折をとるとハローから鋭いリングになる。Sn では始めからリングが出るというような結果をきいた。X 線の方は液体酸素までの粉末写真をとるカメラがあった。

更に南西に行くと Marburg がある。小じんまりとした古い町で結晶学教室は理論の Prof. Hermann と実験の Prof. Renninger 始め研究者は数人らしい。Otto 君という学

生が一人いるだけであった。手作りの縦型 Weissenberg があったが、カムで film を上げて行ったら落すやり方で実習用には結構役に立つらしい。Prof. Renninger の設計した赤外線を使って setting を楽にした microphotometer がある、ベルリンなどで見たのはこれを商品化したものである。small angle camera もある、Müller 製のノレルコ型装置もあり人数の割に設備がいいようだ。Otto 君は英語を殆んど解しないので細かいことは分らない、何でも尿素と長鎖化合物との clathrate compound の解析をやっているようであった。

ここから南東に行くと Würzburg がある、相当戦災を受けて再建された町であるが、郊外の Max Planck Inst. für Silikatforschung の建物は古いらしい。ここで Röntgen が X 線を発見したと書いた記念の板があると後できいて、見落したのを残念に思った。この約半分はガラスに関する工業的な研究で有名で、残り半分が Prof. Jagodzinski の研究室である。教授が Cardiff に講義に来られたとき SiC の polytypism につき色々質問したことがあったが、夏休みで不在、Dr Wondratschek に案内して貰う。上記二つの各 group は 4 人位の研究者と 5 人の専属技術者からなっていて非常に恵まれている。そのため分解能の特にいい集中法カメラなどが非常に充実している。これらのカメラは皆数 mm Hg の真空中に出来、空気の散乱を除き、きれいな写真をとれるようにしてある。この水はドイツでも一番ひどい硬水なので tube の冷却水はポンプで回わしている。フーリエ合成をする機械的なアナログ計算機がある。二次元投影に 1~2 日かかるので論外であるけれどもたまに使う所では使いものになるらしい。電子計算機は Darmstadt にある IBM 650 ならただで借りられるが、その上はパリの IBM 704 となり凄く高いとのことだった。

南独 Stuttgart の近くにある Tübingen は静かな城下町そして古い大学町として知られ、Prof. Möllenstedt の研究室がある。イオンや電子の衝撃による表面の研究についてきいた。また X 線を膜に当てそこから出た二次電子を結像させる一種の X 線顕微鏡があった。案内の Dr Dietrich は色々の気体による電子エネルギー損失を精密に測っている。BaO coated filament を使って陰極温度を下げて電子のエネルギー分布を鋭くし、また電流密度を小さくしてやると、35kV に対して 0.1eV 位まで測れるということであった。同様の方法で X 線の吸収端を調べる実験をやり始めていて、訪ねた時に丁度意味のある写真が初めてとれたと嬉しそうであった。12 人位の研究者に対して 10 人の技術者がいて、ドイツの大学の中でも恵まれているというだけに装置の質、量共に優れている。英国にいたとき Appleton の “Science and the Nation” と題する連続放送の中で英国の大学における技術者の数を増すことを要求していた。確かにドイツの方がこの点を重視する伝統があるらしい。⁴⁾

Stuttgart の Max Planck Inst. für Metallforschung には長周期規則格子の Dr Schubert がいる。夏休みで研究者は全部不在、技術員にいわれて西欧には珍しく分りにくい私宅をためらいながら訪ねた。時間もなく夜であったが、色々共通の問題につき話し合えた。三元合金で ABAC 的な長周期がみつかった、これは普通の長周期合金と SiC などの polytypism との間の中間のようだときいた。精密フーリエで Ortskorrelation を出すには測定を少なくとも 1% の誤差におさえるべきだとのこと。美味しいのでドイツでよく飲

んだ Apfelsaft の自家製を出されたのでその製法も伝授して貰った。

その後またパリに戻った時は夏がすんでパリもすっかり落着いた感じになっていた。今度は美浜さんの居られる Prof. Trillat の所を見学した。電子回折装置はスイスのと日本の許りのようである。xerography で電子顕微鏡像を写していた他特に気のつくこともなかった。

こうして色々の所をみると設備もよいし工場もしっかりしていて羨しいという所も多いが、それ程でもない所もある。そうした所でも事務的なことが簡単であるというような研究条件から始まって色々の生活条件がよいため、そしてまた有形無形の伝統から来る自信とによっていい idea が生まれ、育って行くのだとを感じる。

文 献

- 1) 上田, 日本物理学会誌 14 (1959) 147.
- 2) 細谷, 同上 14 (1959) 90.
- 3) 寺尾, 同上 13 (1958) 189.
- 4) 高良, 同上 13 (1958) 825.

日本結晶学会誌 I, 50, (1959)

我国における結晶学の衰退

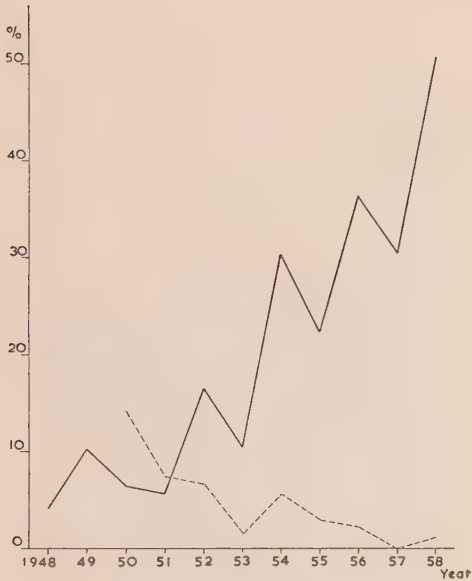
定 永 両 一*

本会はその輝かしい 10 周年を迎え、会長の記念講演では我国における結晶学の発展が欧歌せられている。しかしながら、私がここにお目かけんとするものは、実に我国における結晶学の（全部ではないことは明かであるが、少なくともその重要な一部の）衰退の動かすべからざる証拠なのである。

ことは約 2 年程前のある委員会での決議事項に始まる。その会議で、ある大先生が、結晶構造の研究者が大型高速計算機を使用し得るよう特別の考慮を要求するため、さる方面にアピールを出そうと御提案になった。実はその委員会では、過去においても同様のアピールを一度ならず出したことがあったが、どれほどの実効が挙げたものかは私にはわからない。とにかく、今度は“具体的なデーターを付して”ということになって、幹事たる私には、データーなるものの蒐集とアピールの作成が当然の任務としてふりかかってきたという次第である。

かくして、Acta Crystallographica をその第一巻よりひっくりかえし、結晶構造決定の論文のすべてにつき、その何パーセントが所謂大型高速計算機なるものの御世話になっているかを調べる仕儀と相成り、その結果、1956 年までの統計を出して曲りなりにもアピールはすませたわけであるが、ここに特にそのサービス精神を延長して、一昨年および昨年のデーターを追加し、諸氏の御参考に供することにする。

* 東京大学理学部鉱物学教室

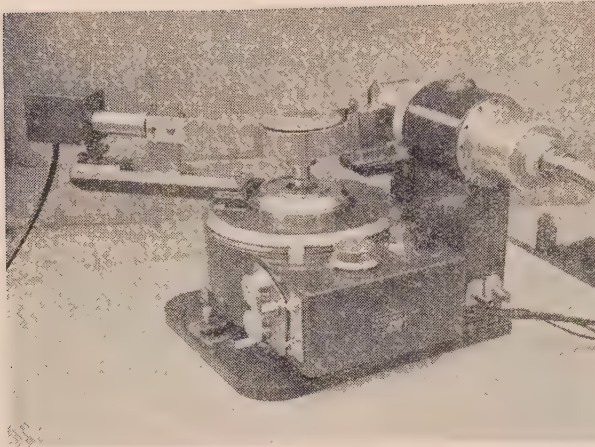


すべては図を御覧になり、以下の説明を読んで戴けば明かであろう。すなわち、図の実線は、個々の結晶の構造決定に関する全論文数（ただし短報は含まず）に対して、その中で研究に際して大型高速計算機を使用した例のパーセントである。また破線は、同じく結晶構造決定に関する全論文数に対して、その中で我国より投稿された論文数のパーセントを示す。ここで破線が1950年より始まっているのは、その年に我国が I. U. Cr に加盟したからである。さて、実線に見られる一年毎の奇妙なピークに関する考証は興味をお持ちの方におまかせするとして、我国における結晶解析が如何なる遅れを示してきているかは御覧の如くである（破線も何となく実線と同じく一年毎

のピークを示そうと努力しているかのように見えるのも哀れである）。この意味からいえば、本会が創立せられてよりここに 10 年、この間は我国の結晶学の、少なくともその一部の衰退期であったと称するも過言ではなさそうである。同じことはきっと大型計算機を要求する科学の他の部門についてもいえることと考えられる。

この困難を打開する途は只一つであると信ずる。それは徒らに高価な外国の計算機を輸入して持て余すことなく、我国のこの方面の有能な研究者の方々が独創的に作り上げられたものを一層発展せしめ、またそれを普及せしめる方策を推進するための費用を惜まないことであろう。

aaaaaaaaabbbbbbbbbbbbaaa0
0000000000aaaaabbbbaaa000111
11111111000aaaaaaaa00111222
11111111000aaaaa0000111222
01111100000aaaaaaaa00001111
0000000000aaaaaaaaabbbbbbaaaaa
.aabbaaaaaaaaabbbcccbbbbbb
.abbbbbbaaaaaabbbcccbbbbaa
.aabbaaaaa0000abbbbaaa0000
0000000000000000000000000000



ライフも半永久的なものとなった。ボールベアリングを使用している回転精度は、実験結果によると試料軸を 360° 回転させたときの偏心量は、 $3\sim 4$ ミクロン、なお 40 秒の微小角度回転をさせたときのアングルテッカー（中央計量検定所）による角度読取値は、理論値に対してバラツキ 0.6 秒以内であり、従来のテーパ軸型式のものと比較して同値であることが実証されている。

- 3 従来のⅡ型では、試料軸の単独回転はできなかったが、Ⅲ型では、近年急激に需要の多くなったシングルクリスタルの解析のために、試料軸、カウンターアームとも電動、手動いずれでも回転可能とした。しかもそれぞれに 0.01° までの角度読取り可能な副目盛板をつけ、任意の位置で固定できるようにした。試料軸、カウンターアームともに単独回転可能のことは、倍角回転機構が、ウォーム・ウォームホイール 2 組を使用した独特の構造であることから可能なものである。
- 4 Ⅲ型では、特にセッティングが容易に行えるように、管球焦点中心、ゴニオメーター試料軸中心に、それぞれ回転機構をつけ、グラッシング・アングルは、 3° から 6° まで 1° おきに読取り設置を可能とした。
- 5 管球は、フィリップス型チューブを使用することは、従来どおりであるが、そのチューブシールドは、ゴニオメーターと同一のベースに載り、特に使用時の温度変化に伴う測定誤差がないように、材質を吟味し、かつフォーカスのラインとポイントの形状変換が、管球を取りはずすことなく容易に行えるようにした。
なお走査角度範囲は、ショート・アノードにすることにより、Ⅱ型の 155° を、Ⅲ型では 165° まで操作可能とした。
- 6 カメラ半径の 185mm および附属装置設置のための関連寸法は従来どおりである。従ってⅡ型用の附属装置は、そのままⅢ型にも取り付け可能であり、特にⅢ型では、試料高温装置の自動振動機構を内蔵し、ステップ送り機構、温度による d-Value 測定に必要な機構も、そのまま取り付けられるようにした。なお、蛍光分析用附属装置は、ゴニオメーターおよび X 線回折用チューブ・シールドを再設置することなく、そのまま取り付け可能とした。
- 7 走査速度の切りかえが、Ⅱ型では、歯車交換式だったものを、Ⅲ型では、ダイヤル式とした。走査速度は、毎分 4° から $\frac{1}{32}$ までの 8 段階変換可能なことは従来どおり。
- 8 カウンター・アームのレシービングスリットおよびカウンター取り付け面は、L 字型、高精度仕

ことによる安定性、内蔵するウォーム・ホイール径を大きくすることによる回転精度、主軸部径を大きくすることによる機械的強度などのそれぞれの向上をねらったものである。

- 2 従来のⅡ型では、主軸部にテーパ軸を使用していたが、Ⅲ型では、高精度アングラー・コンタクト型のラジアル・ベアリングを使用した。これによって、主軸部およびカウンターアームにかけられる荷重は増大され、精度的にみた

上げとし、例えば、螢光分析の際のカウンター交換、モノクロメーターの取り付けなどにおける交換性の向上をはかった。

9 散乱X線の防禦には、II型にさらに改良を加えた。

10 III型ゴニオメーターも、II型と同様、諸附属装置の構造上横型にして使用するのが普通であるが、III型では、専用スタンド・ベースの使用により、縦型としても使用できるようにした。しかも基底面から試料のX線照射位置までの高さは、横型、縦型のいずれの場合でも一定である。

以上のような諸特長は、外国製品を含めた他社製品と比較し、全くすぐれたものであるとの確信をもつ次第である。

新 刊 書

MARTIN J. BUERGER 著 VECTOR SPACE

and its application in crystal-structure investigation

JOHN WILEY & SONS, Inc, New York, 1959 ¥ 4,800

Patterson が $Fhk1$ の代りに $|Fhk1|^2$ を係数とするフーリエ級数に関する論文を発表したのが1934年であるから今から25年前のことになる。その後つづいて数年の中にこのパタソン函数の理論は、Patterson 自身及び Harker, Wrinch 女史らによって発展され結晶解析における有効さが立証された。この時すでにパタソン空間において位相角決定の問題に対する解決の徴が見られていたわけであるが実際に此の点に注意が喚起されパタソン函数の一般的な解法が論じられるようになったのは1950年以後のことである。これには夫々の観点から多くの人々が関係しているが、その中最も重要な貢献は本書の著者 Buerger 教授に負う所のものである。著者は Wrinch 女史の考えを発展させて **vector set** の一般理論を導き、一つの **vector set** を解いて元の一組の独立な点の集りを出すことが可能であることを示した、所でパタソン函数は電子密度の **vector set** であるからこゝに **vector set** の理論を用いてパタソン函数より電子密度を得ることが出来るわけである。この様なパタソン函数とその一般的な解法への理論の発展の過程が本書の15の章328頁にわたって系統的にのべられている。

先ず第1章から7章までの前半は **vector set** の理論が完成される以前の **vector space** における理論とその結晶解析への応用が記述されている。即ちパタソン函数の基本的な説明に始まり実際の解析例が示される。初期におけるパタソン函数の応用といえばこれは重原子法に外ならず、それが2, 3の例について説明され、次の章では再びパタソン函数の理論が展開し **homometric structure** の問題、パタソン函数の合成法或は特殊問題として **difference Patterson**, **generalized projection** について述べられるがここには **Ps** 函数の問題もつけ加えられている。以上の章では結晶の対称に対して特別な考慮がはられないが以下の6, 7章では結晶の対称が取り入れられるとそれがパタソン函数の解へ如何に有効であるか示される。6章に総括されている平面群と **Patterson Peak** との関係を示した図及び表は後半の理論を実際に適用する場合極めて重要になる。7章は軸対称が取り入れられた場合、つまり **Harker section** とそれに基く **Implication** の理論がのべられ、この方法を用いて解析の成功した **tourmaline**, **nepheline** などが実例によって示される。

本書の後半は Wrinch 女史の“**image**”に対する定義に始まり、パタソン函数の一般的な解法の基礎となる結晶空間とパタソン図形との間の基本的な解説が行われ、次章でベクトル空間と結晶空間と

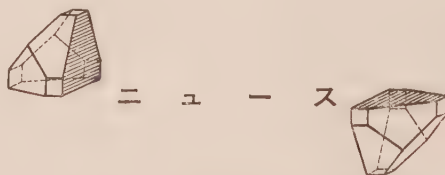
の対称が相対応することが示され一つの表の中に要約されている。10章に至ってパタソン函数が電子密度の *vector set* であることが明確に指摘され、ここに *Image-seeking* 函数の理論が登場し、その中最も有力な “*minimum function*” についての詳細な記述が行われる。これは次の章で *Cluster* 及び *Gay, Garido, Beavens* 及び *Robertson (J.H.)* 或いは *McLachlan* 等により殆ど同時に考察された他のパタソン函数の解法と比較されて “*minimum function*” が最もすぐれており、「より良き *image-seeking* の函数が発見されるまではパタソン函数の解にはすべて “*minimum function*” が試みられるべきである」と結論される。以上の理論を実際に結晶解析に適用する方法は以下の2章に詳しく述べられているが、その例としては対称及び構造の複雑さの異った種々の結晶が選ばれ、夫々の場合について懇切に示されている。

以上が本書の内容の概観であるが、最後の章に「*image-seeking* の方法で構造解析を行うのは糸の複雑な結び目を解くようなものである」と著者は回想する「糸の一端が見つければ結び目は解けるが、もし見つからなければこれを解くことは不可能である」。非対称単位の中に含まれる原子の数が少い程又二次元よりは三次元パタソン函数程この糸の一端——最初の *image*——を見出す可能性は増加するが、然し、たとえ *image* が見出されてもそれが特殊位置にある場合は、これに基く解には偽の対称が現われて一義的な解とはならず、構造の複雑な場合特に未知の構造を持った有機分子の結晶解析は先ず不可能である。第10章の中に簡単にふれられている *Patterson peak* の *multiplicity* の理論は具体的にはこの様な困難につながるものである。

位相角の直接的決定の試みはこのベクトル空間における方法の他に逆格子空間における解析的な方法があるがこれにくらべると「*minimum function* の方法を真に理解している人は少い」と嘗て著者が筆者にもらされたことがある。しかし今回発行された本書の中に展開される *vector space* の理論は読者に対して十分な理解とこの上ない魅力を与えるに違いない。

最後に蛇足ながら本書の扉にのせられている7人の女性の名は著者の夫人及び6人の愛嬢の名前であることを附記したい。*minimum function* の図が始めて生まれたのは *M.I.T.* における教授のオフィスではなく *Buerger* 家であって、長女 *Marla* 嬢の手によって作図されたと聞く、このことを併せ考える時これらの女性達が *Buerger* 教授の業績の蔭に輝く文字通りの“宝石”であって本書の巻頭を飾るにふさわしい人達であることに読者は気付かれることであろう。

竹 内 慶 夫



I. U. Cr. 結晶学機械委員会報告

上 田 良 二

6月5日、飯高洋一氏（東大鉱物）と共に羽田を出発し、ストックホルムに約二週間滞在し、第一回には国際結晶学連合（I. U. Cr.）関係の下記の会議に出席した。

(a) 結晶学機械委員会の事務会議

- (b) X線波長問題の会議
- (c) 格子常数精密測定 of 的 会議
- (d) 結晶解析におけるカウンター法の会議

更に第二週には、X線顕微鏡およびX線マイクロアナライザー¹⁾の会議に出席し、その後、英国に飛び、僅か一週間であったが、Cavendish Laboratory, Tube Investment Research Laboratory, Royal Institution その他、数ヶ所の研究所を訪問して、6月28日に帰国した。

私が出張した第一の目的は(a)の事務会議に出席することで、他の会議は必ずしも専門ではなかった。そこで、今回は(a)の会議の報告をする。

この委員会は Dr. Parrish(U.S.A.) を委員長とし、Arnt(U.K.), Pepinsky(U.S.A.), Rose (France), Steward(U.K.), Umanskij(U.S.S.R.), Uyeda(Japan)および Wölfel(Germany)の7人が委員である。今回は、Umanskij 以外の全員と、I.U.Cr.の general Secretary, Dr. Smits が出席した。

会議の議題は：

1. Precision Lattice Parameter Project
 2. Index of Crystallographic Supplies
 3. New Publication on Crystallographic Technique
 4. Intensity Measurement Project
 5. Radiation Protection
 6. Testing X-ray Films
 7. Miniature X-ray Cameras
 8. Neutron Diffraction Equipment
 9. Standardization
 10. New Methods of Detection Diffraction Effects
 11. Cheap Structure Factor Calculators
 12. Business Matters.
1. 格子常数精密測定 of プロジェクトは、マドリッド会議(1956年)において、当時の委員長 Guinier 教授の提案で開始されたものだそうである。精密測定 of 的 目的は高精度を得るにある、と言ってしまえば、それまでであるが、それが実際に必要なのである。例えば不純物、格子歪、熱膨張などの研究では、精度が一桁上げれば、応用範囲が急に広がるのだそうである。ところが、高精度の測定値は、測定者によって必ずしも一致していないし、その原因も明らかでない。そこで、一定の試料(吸収などを考慮して、ダイヤモンド、シリコン、タングステンの粉末が選ばれた)を有志の測定者に分配して一定条件で測定をし、その結果を集めて検討しよう、というのがこのプロジェクトである。
- 今回、その報告が集り、(c)の会議が開かれたわけである。その報告は近く Acta Cryst. に発表されるので、ここに詳しいことは述べない。ただ一口に言えば、異った測定者の測定値の差は、各測定 of 的 偶然誤差よりも、遙かに大きいのである。すなわち、各測定には何か系統誤差がある。その原因が何かは全く不明で、「これは格子常数 of 的 緯度経度効果とでも言うより仕方がない」と冗談を言う人がいた位であつた。

事務会議としては、今後このプロジェクトを何うするかが問題となり、色々の案が出た。積極的な人は、更に単結晶での測定をすれば興味があると提案した。私はそのような案には反対し、得られた測定値 of 的 分析、系統誤差の検討の方が大切だと述べた。

ここで一言したいのは、このプロジェクトに 18 の研究室が参加したが、日本からは一つも参加し

なかったことである。私もこの会議に出席するまでは、そのことを何とも思っていなかった。しかし、出席してみて、これは甚だ残念なことだと思った。日本の結晶学は盛であるが、精密測定というような地味な所に盲点がある。言葉を変えていえば、日本では精密測定が必要なような新分野は開拓されていないし、日本の結晶学機械は平均以下の精度しか持っていない、ということである。これからは、この方面にも進出する人がほしいと思った。特に先に述べた系統誤差の研究などは、問題さえ与えられれば、日本人の得意とする所ではないかと思う。誰かこれを手掛けようという有志はいないでしょうか。

2. ここに Index というのは結晶学用の機械と材料との表で、分類によって物を引くと、その物を売っている世界中の商社の名前、宛名が出てくる便利なものである。

Dr. Rose の骨折で校正刷が出来ており、この秋には出版され、原則としては、世界中の結晶学者に無料で配布されるはずである。実際は費用の点で無理があるが、相当の部数が日本にも来るはずである。この種の Index は Guinier 教授が委員長の時も作られたが、日本からの委員がいなかった関係もあって、日本の製品は殆ど掲載されていなかったようであるし、日本にはその Index が一部も来なかったようである。今回のものは、充分とはいえないが、日本品が相当に出ている。校正刷を見たある委員は、日本の品目の数の多いのに感心したと私に言った。その時、私は、日本製品の質の良いのに感心されるよう、努力しなくてはならないと思った。

更に、日本の商社の方々にお願いしたいのは、このような国際協力のことで、問い合わせを出したら、返事をいただきたいことである。返事のなかった商社の製品は、一流品といえども、今回の Index から落ちているものがある。

3. 結晶学技術の総合報告を刊行しようという計画である。これは特別の委員会を作って検討しているが、色々の困難があって、まだ結論が出ない。困難の最大なものは原稿が集まらないことだそうである。委員長の Dr. Parrish は委員から題目と著者の推薦を求め、それをエンマ帳にたんねんに記入していた。議題の 5,7,8,11 等は Steward, Pepinsky 等の名前が記入されたようである。また、電子回折、顕微鏡関係は、「お前でも、Honjo でも、ともかく頼まれたら必ず責任を持って書いてくれ。」と念を押された。これもエンマ帳に書かれたようである。

4. 強度測定の新らしいプロジェクトが Dr. WölfeI によって提案され、承認された。このプロジェクトは格子常数の場合と同じ趣旨のものである。何れ、Acta Cryst. に発表されると思うが、このプロジェクトに参加したい人は、Dr. WölfeI から一定の試料（差し当りダイヤモンド粉末）を受けることができる。これに関し、指定された波長の X 線の反射強度を出来るだけ精確に測定して、報告する。その結果は何れ国際的な会議で討論されるであろう。

これも、単に高精度を競うための精密測定ではない。最近、強度測定の精度が一般に上って来ており、各自は自分の測定が正しいと思っていても、案外気のつかない系統誤差もある。そのようなものを、国際協力によって発見しようということも、一つの目的である。このプロジェクトには、日本の専門家に、是非参加していただきたいと思う。

5. 省略。Technical report に出る予定。

6. X 線フィルムの国際試験は数年前にオランダの Groningen で行われ、その結果は Acta Cryst. (1956), 9, 520 に発表されているように、日本の Fuji が世界一の高感度であった。そのこともあって今回は日本にこの試験を依頼される可能性があった。

そこで、私は日本でこの試験を行う最良の方法について検討し、私自身の責任で、私の研究室で行うべし、との結論に達した。私の所では、現在 X 線の強度測定の経験はないが、長年電子線の強度測定を写真法によって行っており、写真の問題については森本英武氏が専門に研究している。また、

X線については飼沼氏が長年の研究を行っている。そこで、必要な装置さえ与えられれば、充分に正確な、また公正な試験を行いうる自信がある。私は出発前に、経験者の飯高氏や、写真の専門家とも予め相談をし、また結晶学研究連絡委員会の許しを得ておいたので、今回、日本がこの試験を引き受ける用意あり、との提案をした。私の提案では1961年4月までが予備実験、1962年3月までに報告を書くことになっている。試験は大体、Groningenにおける方法に従うが、X線強度の絶対値を測定すること、microphotometerの改良を行うことが、新らしい点である。提案は全員一致で承認された。いざ引受けてみると、これは容易ならぬ大事業である。ここで各方面の御協力をお願いし、責任を果たしたいと考えている。

この席上、私に嬉しいことが一つあった。私が microphotometer の説明をしたところ、ある委員が、日本の photographic industry は非常に進んでいるから、良い microphotometer があるはずだ、と言った。日本人でそう考える人は少いかも知れないが、それはその通りだと思う。私の頭に真面目な小穴生先の額がチラリと写った。日本のカメラや、X線フィルムが外国で認められているだけではない。外国の学者は、その下にある、日本の光学の基礎研究を、すでに高く評価してくれているのである。

7,8. (5に同じ)。

9. ここで問題になったのは、X線カメラの base と track との規格化である。これは A. C. A. (American Crystallographic Association) で検討したものである。この委員会としては、米国代表をも含め、規格化には反対だった。

10. Umanskij の提案だったので残念乍ら討議がなかった。

11. (5に同じ)。

12. 次回の委員会は1960年8月 Cambridge において、ときまった。

Leningrad 学会出席報告

仁 田 勇

本年のはじめ、伊藤貞市教授、三宅静雄教授および筆者の3名宛にソ連科学アカデミー結晶学委員会委員長 Belov 教授の名で、ソ連の偉大なる結晶学者 Fedorov の死後40年を記念して5月 Leningrad で国際結晶学シンポジウムを開くから参加しないかという勧誘状が来た。日本学術会議内結晶学研究連絡委員会は、結晶学国際連合 (I.U.Cr.) の Executive Committee の一員であり、Structure Reports 委員会の委員である筆者と、Electron Diffraction 委員会の委員である三宅教授とを送ることに決定した。それで三宅教授と筆者とは5月18日 SAS 機で羽田を出発、北極、Copenhagen、経由 Stockholm に至り、そこでソ連 Aeroflot 機に乗換え、Moscow、同所でジェット機 TU 104 に乗換えて19日夕刻目的地 Leningrad に到着し、学会の終了した翌日5月28日まで同所に滞在した。

Leningrad 滞在中には学会の他に、上記 Executive Committee, Structure Reports 委員会および Electron Diffraction 委員会の会議が開かれ、前の二者に筆者が、後者に三宅教授が出席した。Executive Committee (会長 Wyart) は3日間17ほどの議題について審議した。その多くは明1960年8月英国の Cambridge でひらかれる I.U.Cr. の総会に関する議題および学会の準備事項であった。主なものの二、三をあげると、定款の改正、東独、西独が単一の参加団体を形成して新たに I.U.Cr. に参加を希望の表明、参加国の等級を従来8等級のものを5等級に簡素化し、従って負担金の

額、投票権などに多少の修正を来す件、World's Directory をユニオンで出す件、日本で 1961 年に Electron and Neutron Diffraction のシンポジウム開催の件、1962 年に Laue の発見 50 年記念の行事を München で行う件、などであったが、日本のシンポジウム開催の件は同情的であった。上の多くの件は明年の総会をまって本決りとなるわけである。Structure Reports の委員会（委員長 A.J.C. Wilson）は主として編集に関する相談で、日本の結晶学研究連絡委員会内の結晶資料小委員会が Wilson によって紹介された。Electron Diffraction の委員会については三宅教授からの報告にゆずることとする。

5 月 21 日から 27 日まで開かれた学会は Fedorov Session とよばれ、主として二つのシンポジウムから成立ち、その一つは“結晶化学解析と結晶化学（略して結晶化学）”、他は“電子回折”であった。この学会は、I.U.Cr. とソ連科学アカデミー（結晶学国内委員会）と Leningrad Institute of Mines との共催の形式のものであった。開会、閉会および午後の一般の Session はほとんど科学アカデミーの大講堂（会議室）で行われ、1 回だけ午後の一般の Session が Institute of Mines の大講堂で開かれた。午前の Session はもっと個別的なもので、Gorky 科学者の家の講堂で 3 ケ所にわかれて開かれた。さて参加の人々は開会式場で目測すると約 500 名ほどであり、このうちソ連圏外の学者が約 50 名ほどであった。参加国の数は十数ヶ国というところである。この学会で読まれた論文の数は約 100 篇で、そのうちの約 60% がソ連圏外の研究であった。内容は電子回折以外は種々多様であって、ソ連の論文には白金族などの金属の錯化合物、遷移金属の窒化物などの系統的な研究、鉱物類の解析などが比較的多数をしめていた。比較的新しいトピックとしては Bacon の中性子回折による水化物結晶構造の研究とか、Donnay の結晶の磁気的対称性の研究とかがあげられよう。この Fedorov Session の講演目次および講演要旨のパンフレットが配付されたが、要旨の方はソ連の講演には外国語の訳がなく、筆者のようにソ連語のわからぬものにとっては閉口ものである。語学的不便にも拘わらず、ソ連圏内外の学者間の友好的気分には心あたままる思いがした。私共のいろいろな世話は英語の達者な若い婦人たちがしてくれたが、これらの婦人はひろい意味の結晶学者や大学の英語の先生たちであった。科学アカデミーでは Leningrad 大学の日本語科学生二名（ソ連人と朝鮮系の人）を用意してくれたが、この人たちの世話になることは結局なかった。ソ連圏外からきた学者は主として上にのべた I.U.Cr. の諸委員会の委員たちであったが、その他に結晶学界の先輩連中としては Bijvoet 夫妻、Zachariasen, Bernal, W.H. Taylor 夫妻、Hodgkin 夫人、Guinier, Harker などがあげられよう。なお土曜日の午後はバスで市中見物、日曜日の午前は Hermitage 見学、午後には Lenin の小屋、支那風離宮などの小さいバス旅行があった。27 日会期終了の後で、筆者らの宿泊した Hotel Europe の三階小食堂で送別晩さん会が催され、なごやかな交歓が行われ、ダンスなどする人もあった。

5 月 28 日三宅教授共々 Leningrad から TU 104 機で Moscow に移った。6 月 1 日 KLM 機で Amsterdam に向って出発するまでに、Schubnikov, Belov, Pinsker, Vainshtein などのいる科学アカデミー所属の Institute of Crystallography, Kitaigorodskii のいる Institute for Elemento-Organic Compounds, 化学工業省管下ときいている、Karpov 研究所、ここには Zhdanov がいる、などを見学し、また有名な Moscow 大学にも行ってみた。Moscow 大学に案内してくれた若い婦人 Man 嬢は半導体の研究をやっているといっていたが、この人の父は砕氷船オビの船長で、南極で宗谷を救出したということである。不思議な縁と感じた。

ソ連を離れてから、Amsterdam, Leiden, Hague, Paris, Zürich, Köln, Hamburg 各地の研究所大学などを訪問し、Copenhagen, 北極経由で羽田に帰着したのは 6 月 16 日であった。

レニングラードの国際結晶学会に出席して

三 宅 静 雄

本年5月19日の昼過ぎストックホルムから AFL(Air Float, ソ連航空)に乗った。待合室にいるときからその飛行機は分っていて、双発機体の外の仕上げは悪くないと思っていたが、中に入ると見ると椅子、天井、窓、カーテンの万端にいたって、何となくわびしい。今までの飛行機に較べて、一等旅館から田舎の三等旅館に飛びこんだような気持である。それらはよいとして、揺れること、揺れること海の上はまだしもだったが、リガの辺から陸地にかかってより、進路は妙にくねくね蛇行するし、一瞬として身体の静止する時がない。親切だが田舎娘のようなサービス・ガールが食事を持ってくる、自分はいま欲しくないという手まねをするのだが、まあ食べなさいという御託宜に一口二口したらもともとと余り乗物に強くない上、昨夜以来の睡眠不足、食べ過ぎにこの大揺れの三大悪条件が重なり、気持が悪くなってつい紙袋の御厄介になる始末である。隣で仁田先生が心配そうな顔で見られるが、何ともしようがなく、ほうほうの体でモスコの広大な飛行場に到着した。目ざすレニングラードまで後 2~3 時間の我慢、ソ連にきたらこんな飛行機も仕方があるまい、と覚悟をきめてつぎに乗り換えたのが、TU 104、なんと再び一等旅館、いや特等旅館級にありついた形で、またびっくりである。機内の調度は実によくできているし、サービス・ガールは一躍して国際級のスマートさである。なによりも、飛行中の安定感はいままで経験したことがないくらいである。これなら、もういくら乗っても大丈夫と思っているうちに、700 キロを一時間で終点地に到着した。ソ連に入国した第一日目にして、極端な二種類の飛行機によって得た教訓は、なにごととも一端を見て全体を推し量るなかれということであつた。ソ連については特にこれが当てはまるようである。

日本電子光学の I 氏、T 氏に出迎えられ、科学アカデミーの自動車でユーロプ・ホテルに到着した。入口はレニングラード市の目抜き通りネフスキー街から横に曲つた通りの 6~70 米のところにあるが、われわれはネフスキー街の四辻に面した良い部屋を与えられた。

さて、レニングラードへの旅は、この国の大結晶学者フェドロフ没後 40 年記念を機として催される国際学会に出席するためであるが、ここについても、未だにどういう日程でどここの場所であるのかわからない。仁田先生は 20 日科学アカデミーの「赤の間」である IUCr の委員会に出席しなくてはならないといわれているが、それもどこどこかさっぱり分らない。幸いこの日の朝の食堂で同じ委員会に出席する MacGillavry 女史に会い、一緒に行こうという話になったので、私も見物がてら御伴した。ニエヴァ河に沿うた建物のこれぞと思う入口に入り、ギラフリーさん片言のロシヤ語で大いに奮闘されるが向うがベラベラやり出すとお手あげとなる。どうもマクギラフリーさんの聞いていた番地が違っているらしい。こんな調子で 2~3 個所さまよって漸く「赤の間」なるものが見つけた。私はもう用事がないから、ホテルに帰って食事をしていると、英語の話せる若いロシヤ人が呼びにきて、委員会が待っているから直ぐ来て欲しい、という。私が委員の電子回折委員会が今日あるという話は聞いていないし、合点が行かぬまま、この男について行くと、自動車に乗せられて、一寸離れた建物に連行され、やっと、彼のいう委員会とは、フェドロフ国際会議の local committee のことだと分った。この committee の委員長 Terminosov 教授から会議のプログラム等を貰って、やつと明日からの日程がわかったわけである。同教授は金属物理の専門家で、会議中何くれとなく世話を焼いてくれ、親身に親切な、謙虚温厚の人柄と見受けた。

この日の晩、一人で食堂のテーブルにつこうとすると、誰かやあやあとやつてくる、見れば Harker

博士である。この大先生も一人ぼっちで、先程から誰か顔見知りはないかと心待ちにしていたらしく、一緒に座ることになった。Harker さんは1957年モントリオールに多数の日本人学者が出席するのに陰で尽力して呉れた一人で、そのとき田中憲三教授の御世話で用意して行った西陣の織物を日本の出席者から記念に贈呈したのであつたが、座わるやいなや、あの織物は額にいれて、自分の家の一番目立つところにかけてあり、いつも御客さんが来ると、あの記念品の由来を一席やるのだ、と話し始めた。彼はロシヤ語を食堂などの用を便ずるのに just enough の程度に話せるので、私の注文も助けて貰った。ところで、ウェイターがくるまで、また皿がくるまで、実に遅々としている。ハーカー氏はいやストックホルムでも食堂は緩くりだった、自分は2時間かかったことがある、という。その晩は1時間半位かかったろう。別の日には、ストックホルムの記録を超えたこともあり、毎日 4~5 時間食事にかかるのには閉口した。しかし、緩くりした食事は胃腸にとっては悪いことでない。

さて、21日からいよいよ行事が始まった、この日の午後科学アカデミーの Science Hall というところで発会式が挙行された。バスで連れられて行き、中に入ると、もう 500 人くらい入るホールに人が一杯である。この会議は国際会議ではあるが、実際はどうやらむしろフェドロフを記念するための国内行事が主であったようである。ホールの演壇の壁には真赤な布地が張られ、真中に大理石のレーニンの彫像、その右手にマルクスの大きい肖像が掲げてある。現在ソ連が個人崇拝を排撃していることは事実であるが、レーニンとマルクスはどちらも例外であるらしい。演壇の上には万国旗が飾られ、その中には確かに日章旗もあったが、私の場合、日本人がよくいうような特別の感慨は起らなかった。

この日 IUCr の会長 Wyart 教授の祝辞に始まって、ソ連のアカデミシアン Belov 教授が Fedrov の業績について記念講演をした。大体ソ連の学界はボス・システムであるが、アカデミシアンというのは特にどえらいボスであるらしい。ところで、身体つきなど一寸フルシチョフに似たこの Belov 爺さん、語学が達者で、よどみなく、まず一区切りをロシヤ語でしやべりいつのまにかそれが英語になり、つぎにフランス語になるという離れ業をやっていた。一般にソ連の 60 才くらいから上の学者は、革命前後に大学教育を終えた人達で、概して外国語に堪能である。現在の教育制度では、大学まで大して外国語に努力を注がず、大学卒業後 Kandidat と呼ぶ大体 Ph. D. に相当する学位を取るときに、その資格として初めて外国語に身を入れるため、若い人達の大部分は英語等を話すのにあまり得意でない。(Belov の記念講演はなかなか興味あるもので、別の機会に紹介したいと思っている)。

Belov に続いて、英国の Bernal 教授の講演があった。この会議には、共産圏外から 30~40 人の来会者があったが、Bernal 氏がなにかというとき、ほかの学会役員ソ連学者と共に演壇に座っていたところから見ると、彼は特別招待者であつたらしい。ところで、彼のしやべったのはあまり身のない結晶化学の一般的な話のようであつたが、口から息が抜けるような彼の発音が私にはさっぱりわからないこれは我ながら困ったものだと思っていたら、あとで、アメリカの Brockway 教授が、今日の Bernal の話は何をしゃべっているのか俺には少しもわからなかった、といていたので一安心をした。

翌日 22 日から、毎日午前は三つの会場で平行してセッションが開かれ、私自身はもっぱらその一つである電子回折のシンポジウムに出席した。午後は一会場ですべての出席者を集めた general session が行われた、第一日の電子回折のセッションでは Trillat 教授、Pinsker 教授などの話があった。外国人の講演のときは、一区切づつ Pinsker 氏などがロシヤ語に訳し(彼英語はモントリオールのときよりは格段に進歩していた。この会議を目標に大分勉強したのであろう)、ロシヤ人の講演は、あとで英語原稿を自分で読んだり、プレプリントを外国人出席者に渡したりなどしていた。こんな調子だから時間が大分わかり、かなり遅くなった。私の発表は第2日にあり、与えられていた 20 分でやれるかどうか多少危ぶんでいたが、第一日のような漫々のなら大丈夫だろうと高をくくつてい

た。ところが第2日になって、座長 Vainstein 教授が、今日は一時から市長のレセプションがあることになったから、時間を厳格にして欲しい、持時間は訳を入れた時間だという。これには困って、私の話は竜頭蛇尾の形で、不満足に終わってしまった。

市長のレセプションは市庁のホールで行われた。演壇には例によってレーニンの彫像があり、背後には革命のときのエピソードを画いたらしい看板画のようなまづい壁画がある。でっぴり太った市長、すなわちレニングラード地区執行委員長や、パナールの御説教があって、それでおしまい。昼頃ではあるし、レセプションというから、なにか一寸したものくらい出るのだろうと、みんな思ってたらしいが、当てが外れておたがいに「妙なレセプションだなあ」との苦笑に終わった。MacGillavry さんはいろいろのセッションに出て、電子回折の方にも良く見えていた。学会が終わった頃食堂で、今度の学会には特に目立った発表はなかったし、概して低調だった。ただ電子回折のセッションは一番活気があって面白かった、といった批評をしていた。仁田先生の御話では、ほかに、Parrish の X線測定に関する話、Bacon の中性子回折に関する話が面白かったそうである。それから、general session で行われた仁田先生の充実した講演（本号所載）は最も好評なものの一つであった。電子回折の分野でのソ連学者の仕事では二三注目すべきものがあった。そうして、大学を出て間もない、または Kandi-dat を取りたてくらい優秀な人がどんどん育ちつつあるという印象を受けた。これらの人の教育の場は有名な国立モスコウ科学大学である。約1週間後この素晴らしい大学を見学することがたきた。レニングラード、モスコウの市街、市民の群、などを見て、また研究所を訪問してさえ、この国のどこに、ロケットを月にぶち当てるような大仕事ができる根元があるのかと疑うが、その根元は正しくこのモスコウ大学にあると思う。この私の想像は間違っていないと信ずる。

日本学術会議結晶学研究連絡委員会について

この委員会は、結晶学の研究について内外の連絡を図ることを目的として、1949年日本学術会議内に設置されたものである。それ以来今日に至るまで、この委員会は結晶学に関する国際協力あるいは交流の、いわば正式の窓口としての役割りと、この学問分野の国内における研究連絡に当たってきた。ことに1950年にわが国が国際結晶学連合 International Union of Crystallography, (I.U.Cr.) に加入してからは、この委員会は I.U.Cr. の国内委員会 National Committee の資格を得て、I.U.Cr. の運営に参画している。

この委員会は20名以内の委員より構成せられるが、その任期は3年であり、学術会議の改選ごとに改選される。そして、日本結晶学会はこの委員会の選挙母体となつてきているが、委員改選に当っては、まづこの委員会の委員長より本会会長に対して次期委員候補者の学術会議への推薦の依頼が行われ、本会における選挙によって、それらの候補者の推薦が行われ、学術会議の選考を経て、次期委員が任命せられるという順序になっている。現在の委員氏名は以下の如くである。

委員長 藤原武夫

委員 伊藤貞市、上田良二、小川四郎、大崎健次(国内連絡幹事)、柿木二郎、茅誠司、桐山良一、定永両一(国内連絡幹事)、篠田軍治、須藤俊男、高木佐知夫(国内連絡幹事)、田中憲三、永宮健夫、西山善次、仁田勇、本庄五郎、三宅静雄、森野米三、渡辺得之助(渉外幹事)

なお、この委員会内に、中性子回折小委員会および結晶学資料小委員会の2つの組織があるが、それらの事業並びに活動状況については以下の別項を参照されたい。(定永両一)

結晶学資料小委員会について

本小委員会は国際結晶学連合 (I.U.Cr.) の Commission on Structure Reports および Commi-

ssion on Crystallographic Data に協力することをその目的として、日本学術会議結晶学研究連絡委員会内に設けられているものである。それでまづ、これら 2 つの調査委員会の目的および事業を簡単に述べれば、前者は各国の研究者によって決定せられた結晶構造のデータを年代順に集録し、**Structure Reports** なる書物の形で刊行することをその目的としており、現在までに計 9 巻が出版済みである。また後者は各国の諸論文に散在する結晶の X 線あるいは電子線回折のデータを集めて一定の形式で整理し、その一部は **Crystal Data** なる刊行物の形で公表し、また他の一部は **A.S.T.M.** のカードの資料とせんとするものであって、これら両調査委員会の仕事は **I.U.Cr.** の重要な事業の一部となっているのである。

一方、我国ではこれまで上記の 2 つの調査委員会に委員を送り、これらの事業に積極的な協力を果してきたが、最近に至りこれらの仕事の対象となる諸研究が頗る盛んとなり、発表される論文の数も年を追って増加しているので、より組織的な協力態勢を作り上げる必要にせまれ、ここに本小委員会が昨年 7 月に成立することとなった次第である。

本小委員会は下記の構成により、分担してデータを集録し、それらを **I.U.Cr.** の上記の調査委員会に定期的に送附する協力活動を行っているが、集録の対象となるデータは発表済みのものに限られないので、会員諸氏には既存のデータの無い物質につき、あるいはデータのある物質についてもそれらデータとはやや異なる結果を得られた場合には、それらのデータ（物質名、化学式、格子定数、軸率、その他判明している場合には晶系、空間群、単位格子中の化学単位、比重、晶癖、光学性など）を下記の担当委員に連絡され、本小委員会の事業に御協力をお願いする。（定永両一）

本小委員会の構成

	氏 名	所 属	担当分野
委員長	仁 田 勇	阪 大 理	I.U.Cr. の Structure Reports 委員会委員
幹 事	定永 両一	東 大 理	I.U.Cr. の Crystallographic Data 委員会委員
委 員	細谷 資明	東大物性研	物理および応用物理学関係
	本庄 五郎	東 工 大	
	桐山 良一	阪 大 理	
	渡辺得之助	阪 大 理	化学関係
	須藤 俊男	東 教 育 大	
	竹内 慶夫	東 大 理	鉱物学関係
	久保輝一郎	東 工 大	
	斉藤 喜彦	大阪市大理	高分子学関係
	細谷 資明	東大物性研	金属学関係
	渡 辺 厚	武田薬品大阪工場研究所	薬学関係

学術会議中性子回折小委員会

中性子回折法が物質構造の重要な研究手段であるにも拘らず、原子炉がないため、この研究分野に貢献することが不可能であったわが国にも、原子力研究所が設置されるに到り、漸く十年以上の諸外国に対する立遅れを回復する一歩を踏み出す時期に恵まれることとなったが、エネルギー開発に直接関係のないこの種の研究を促進するためには、特別の処置を講ずる必要があろうとの見地から、学術

会議に物理学研究連絡委員会と結晶学研究連絡委員会の合同小委員会として、昭和32年5月本小委員会が成立した。委員は、茅誠司、渡辺得之助、広根徳太郎、永宮健夫、橋口隆吉、柿内賢信、藤原武夫、定永両一、三宅静雄、田中憲三の10名である。以下本小委員会の活動状況および関連事項について報告する。

(イ) 昭和32年8月、中性子回折研究に関する要望を学術会議より原子力研究所に申し入れた。当時、中性子回折研究に適當する CP-5 型炉 (JRR-2 号炉) の建設計画は既に決定し、これに関連して、原子力研内にも中性子回折装置の計画があると伝えられていたが、その実現性の見通しは困難な時期であった。そこで、本小委員は、中性子回折研究の重要性について説き、「原子力研が原子炉に附属させて中性子回折研究のための諸設備を設けわが国における同研究の端緒をひらくとともに、全国研究者に対してもその施設の利用を十分考慮されたい」との原子力研に対する要望趣意書原案を作製した。9月原子力研から要望の趣旨に沿う努力を惜まないとの回答があった。

(ロ) 原子力研における中性子回折装置の計画はその後順調に進んで、基本設計および発注は既に終り、来年3~4月頃完成の予定と聞いている。同所の計画は、粉末試料を主とする一般用のかなり大型のものを意図し、大きい resolution が得られる見込みである。ポラライザー、アナライザー、磁石、クライオスタット等が附属する。なお JRR-2号炉の中性子線束は最大出力において 10^{14} と見込まれ、諸外国における炉に較べても線束の強い部類に属する。

(ハ) 以上に平行して、原子力研外において電通研および物性研において、中性子回折装置を持ち〔JRR-2〕利用して研究を行う計画が進行していた。これに関して原子力研に非公式に希望するところが伝えられていたが、〔JRR-2〕については中性子回折研究用に提供される実験孔は、原研の装置に使用するもの以外には高々1本しか提供出来ない見込みであるとの情報もたらされていた。従って、通研と物性研の二つの計画を調整する問題が起り、特に本年初頭予算が具体化して以来それが急がれることになった。通研と物性研の関係者はこの問題につき技術的に検討し、1本の実験孔で2台の回折装置を働かせる方式を取る事に意見が一致し、またその他の関連事項についても完全に歩調を合わせて行く様打合わされた。その結果に基づき、本小委員会は、通研、物性研の計画は十分調整されているから両所の研究に対し便宜をはかられたき事、また、中性子回折研究のための実験孔数の不足については将来できる炉 (JRR-3 以下) まで考えにいれてその緩和を考慮されたい趣旨の原子力研に対する要望書案をつくり、本年7月結晶学研究連絡委員会を通じて申し入れた。これに対する回答には現在までには接しないが、主な意図は諒承されているはずである。

(ニ) 通研、物性研の計画はいずれも主として単結晶解析用をもくろんでいる。通研のものにはポラライザー、マグネット、クライオスタット等が附属し、作動および記録は、かなり凝ったプログラム方式を取る予定である。物性研の計画は、恐らく最も軽量で、ポラライザーはないが速度分析が行えるものになる見込みである。作動および記録方式は将来は完全なプログラム方式にする予定であるが、初年度はそこまで考えない。なお、入射中性子線の波長の変更は通研の装置では可能であるが、物性研のものに対しては固定波長である。通研、物性研の計画は、目下基本設計の最終段階にある。

(三宅静雄)

1960 年の I.U.Cr. 第5回総会について

I.U.Cr. の第5回総会および国際会議は、Royal Society および Cambridge 大学の招待によって、1960年8月15日から20日まで英国ケインブリッジで開催されることに決定した。またその際に2つのシンポジアが22日から24日までの間に行われる。会議のプログラムには研究報告、出版物および装置の展示、エクスカージョンなどが含まれるが、現在予定されている日程は以下の如くで

ある（9月末現在）

Cambridge 1960 Outline of provisional Time Table

Monday 15 August, morning	Opening General Assembly
Monday 15 August, afternoon to	Congress scientific sessions, social events, excursions
Friday 19 August, afternoon	
Saturday 20 August, morning	Introductory Lectures for Symposia I & II
Saturday 20 August, afternoon	Closing General Assembly
Saturday 20 August, evening	
Sunday 21 August	Social events and excursions
Monday and Tuesday 22, 23 August	Symposium I (Thermal Motion in Crystals and Molecules)
Monday to Wednesday 22-24 August	Symposium II (Lattice Defects and the Mechanical Properties of Solids)

この会議の詳細を記した小冊子が本年 10 月に発行される予定である、それは結晶学研究連絡委員会にいつれ到着する筈である。その詳細は本誌次号に掲載するが、同会議に出席し得る見込みをお持ちの方は、同研究連絡委員会の各幹事まで予め御申出になるのがよいと考えられる。（定永一）

1961 年 5 月レニングラードにおける電子回折シンポジウムおよび電子回折小委員会について

ロシアが生んだ独創的結晶学者 E. S. Fedrov の没後 40 年を記念する国際結晶学会が本年 5 月 21 日—27 日にレニングラードにおいて開催され、その企画の一部として電子回折シンポジウムが取り行われた。わが国からは三宅静雄と上田良二が招待されたが、上田氏は都合により辞退し、三宅のみが出席した。

シンポジウムは 22 日 23 日 25 日 26 日 の 4 セッション開かれ、約 20 編の論文が読まれた。これらのセッションの参加者は連日約 50 名で、外国からは約 10 名が出席した。その中 6 名 (Brockway (米), Cowley (豪), Raethen (独), Trillat (仏), Bastiaansen (ノールウェイ), 三宅 (日)) は IUCr 電子回折小委員会の委員である (他の 2 名の委員は Pinsker (ソ連), Blackman (英) であるが、Blackman 氏は欠席した)、ソ連からの出席者は教授級の人、数名、Dr 級の人 (Kandidat という) が 10 名位、後は大学院学生級の人 (Aspirant という) であったようである。読まれた論文の半数以上はソ連の仕事であった。わが国からは、三宅自身の報告の他に、最近の国内の仕事数編をとりまとめたプリントを持参し、その内容について、約 30 分紹介を行なった。

IUCr 電子回折小委員会は 22 日の午後と 27 日の午前の 2 回開かれつぎの事項が協議された。

(1) IUCr 刊行の International Tables III に、電子線の原子散乱因子の表を加えることが予定され、兼ねて Ibers (米) と Vainstein (ソ連) が編集し、これを Cowley が取りまとめ中であったが、その案が決定した。これには、各原子に対するふつうのボルン近似による散乱因子と、位相変化を考えにいられた複素散乱因子の両方が掲載される予定である。また X 線の原子散乱因子 f と区別するため f_e の記号が採用されることになった。

(2) 次期委員の選出方法及び、次期委員長について、現在、米、ソ連、ノールウェイ、独、英、仏、豪、日、から 1 名ずつ委員が出ているが、ソ連、日本等電子回折研究が特に盛な国は 2 名にしてはど

うかとの提案があり、その趣旨には全委員賛成であったが、IUCr の general Secretary Dr. Smits から、この問題は IUCr の予算と関係がある点を考える必要があるとの発言があり、更に検討することになった。三宅からは、将来新しい委員を決定するとき、その国の National Committee に諮問して欲しいとの希望をのべた。次に、各委員は Brockway 氏が本委員会の委員長として最適任者であることに意見一致し、次期の委員長を継続する強い希望を持っているが、一方、IUCr に、小委員の委員長は継続できないとの規約があることに矛盾し、発足間もない本委員会の発展に支障を来すことが憂慮されるので、この問題も打開の方法につき更に検討することになった。

(3) 日本における 1961 年シンポジウムについて、この問題については兼ねて、日本委員三宅と Brockway 氏との間で腹案の情報交換がなされていたが、案は現在はむしろ IUCr 執行委員会の議題となっており電子回折委員会としてはむしろこの計画を全面的に支持している。この委員会では、シンポジウムの形式（閉鎖形式か開放形式か）、招待状、アナウンスメントの周知法、主要テーマ等についての議論が多少あったに止まった。（三宅静雄）

1961 年日本で開催が予定される国際シンポジウム「粒子線回折」について

1958 年モントリオールで開かれた第 4 回国際結晶学会議において、電子回折に関する最初の国際シンポジウムが催され、同時に IUCr の小委員会の一つとして Commission on Electron Diffraction が成立した。その際開かれた会合で委員特に委員長 Brockway 教授からシンポジウムの近い将来における予定地としてソ連及び日本を考えてはどうかという要望があり、ソ連に関しては本年 1959 年レニングラードにおけるフェドロフ 40 年記念の国際学会の機に実現された。一方日本に関しては国内関係者の協議の末時期としては 1961 年 9 月が適当であり、また題目として電子回折のみならず中性子回折を加えるのが効果的であろうとの結論に達し、将来結晶学研究連絡委員会が準備委員会の役に当たる構想の下に、学術会議事務局と交渉中であった。その後、以前より計画中であった IUPAP（国際物理連合）関係の国際磁気学会もまた 1961 年に予定されることになり、中性子回折が関連題目であることから考えても、粒子線回折と磁気の会議を同一時期に開催し、形式上一本にまとめるのが内容的にも事務的にも好都合であると考えられるようになり、結晶、磁気の関係者および学術会議事務局の間で構想を立てつつある。この線で学術会議は政府に対する予算要求の準備を進めつつある。平行して行われる二つの学会に対し、それぞれ IUCr および IUPAP の執行委員会から既に開催の要請が公式にあり、現在は政府の内許を待たばかりとなっている。

今迄の計画では、時期は 1961 年 9 月下旬とし、場所は一応東京と考えられているが、これは更に検討の上、関西になる可能性もある。エクスカッションの日を含め、6 日間とし、電子回折関係は 6 セッション、中性子回折は 3 セッション程度と考えている。その中磁気との関連部分は合同会議にする予定である。粒子線回折については、外国からの来会者は 30 名前後と予想している。（三宅静雄）

Index of Crystallographic Supplies の第 2 版が出版された。これは I.U.Cr. の Commission on Crystallographic Apparatus (本邦委員、上田良二氏) の努力によってでき上ったもので、結晶学の研究に必要な各種装置および材料のカatalog、それらを提供する会社または機関名、および結晶学に関する著書と雑誌を網羅したものである。わが国には約 100 部の無料提供があるので、日本結晶学会会員 2 名以上所属する研究室、結晶学の研究者 5 名（博士コースの大学院学生を含む）以上所属する国、公、私立の大学または国、公立の研究所の研究室、およびこの出版物の編集に当って協力せられたわが国のメーカー各社に送附し得る予定である。したがって、上記に該当する研究室は、12 月 15 日までに下記まで申込まれたい。

結晶学研究連絡委員会幹事

渡 辺 得 之 助

大阪市北区中之島 4 丁目

大阪大学理学部内

なお、一部送料共 \$2.50 で直接下記へ申込むことも出来る

Dr. A. J. Rose, Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, 1 rue Victor-Cousin, Paris 5^e,
France

W. P. Davey 博士 Davey-Hull の図表、著書 “A Study of Crystal Structure” 等で知られている W. P. Davey 博士は今年 10 月 12 日 73 才の高齢で逝去された。アメリカにおける X 線結晶学の創始者の一人で、又温和な人格者として国の内外の結晶学者から敬愛されていた。本多光太郎博士、西川正治博士、浅原源七博士とも親交があり、戦前来日されて旧交を温められた。1914 年 Cornell 大学で Ph.D. の学位をうけ、1926 年まで G. E. の研究所に奉職、それ以来 1949 年まで Pennsylvania State College の教授として研究に又後進の指導につくされた。退職後は不自由な身体にも拘らず ASTM カードの事業を創設し、1952 年 ASTM 学会賞を受けられた。又 1935—1940 の期間 National Research Council の物理部委員長の要職にあった。Dan McLachlan 博士は博士の高弟であり、R. Pepinsky 博士は博士の後継者である。(渡辺得之助)

会 報

1. 日本結晶学会創立十周年記念講演会

日本結晶学会創立十周年に際して 9 月 11 日及び 12 日の午前に仁田勇博士並びに A. Guinier 博士の記念講演会が開催された。この両博士の記念講演の内容は夫々本誌の 5 頁及び 14 頁に掲載されている。

此の記念講演会に際しては日本学術会議会長代理より以下の如き祝辞がよせられた。

本日ここに日本結晶学会がその創立 10 周年記念の祝賀の催しを挙行されるにあたりまして、日本学術会議を代表して祝辞を述べますことは、私の大きな喜びといたすところであります。

貴会が 1949 年にその創立の基礎を築かれてからここに 10 年、この間貴会は終始わが国の結晶学の発展向上のために非常な貢献をなしてこられました。なかでも貴会が本会議の結晶学研究連絡委員会の基盤として、また、同研究連絡委員会の国内連絡の直接の対象として、全く打てば響くの譬のとおり、本会議の使命である学術の国内における発展並びに国際交流に直接あるいは間接に協力してこられました実績につきましては、われわれ本会議関係者一同が常々感謝しているところであります。

貴会の御尽力により、国内における結晶学の興隆発展はもとより、この学問分野におけるわが国の国際的地位は今や確立せられるに至っておりますが、更に貴会にはわが国の結晶学の一層の進歩を期するため、今回新たな体制を整えられつつあると承っております。私は貴会がこの最初の 10 年間に成し遂げられました立派な御業績に対し、心からの祝意を捧げると共に、更に一層光輝に満ちた次の 10 年をお迎へになりますよう、今後の御発展をお祈り申し上げます。

日本学術会議会長代理 和 達 清 夫

1959 年 9 月 11 日

2. 日本結晶学会 1959 年秋季年会

日本結晶学会 10 周年記念講演会につづいて 9 月 11 日及び 12 日の午後に 1959 年秋季年会が開催され研究発表が行はれた。その講演要旨は以下の通りである。

有限結晶の格子振動とその散乱への影響

林 田 敏 明

従来の温度散乱や温度因子を理論的に導くにあたっては、結晶の格子振動の解として、Born-von Kármán 流の解法による無限結晶の解を用いて来た。しかし厳密に云えば、我々の観測するものは有限結晶であるから、その点に注目してこれらの問題を検討してみた。

結論としては、結晶表面の影響のために、表面に近い程、平均自乗変位が増加し、従って、温度因子が場所の函数となる。即ち表面に近い程温度因子が大きくなり、回折図形の上では line profile が温度変化することが期待出来る。一方散漫散乱については、従来と異つた結論は得られない。

尚実験的にも検討すべきであるが、今回は時間的に無理と考えられる。唯、理論的計算の一つの仮定として、音子の平均自由行程が無量大と考えているが、普通の実験条件では無理であって、定量的な検討は不可能である。

アントラセン、ステアリン酸の X 線散漫散乱について

安 中 正 一
T. L. Amoros

一般に分子化合物は強い X 線散漫散乱を示すことが注目されている。この散漫散乱は主に結晶の不完全性熱振動に原因する。この原因は他の物理的測定からもその情報が得られる。したがって散漫散乱の解釈には他から得られたこの情報と、強度の定量的測定とが重要と考えられる。

アントラセンの X 線散漫散乱を計数管法により定量的に測定した。この散漫散乱は鋭いストリークと連続的な弱い反射とからなっている。この様にぼけた反射は分子の独立熱運動と軸のまわりの振動によりその位置と絶対強度の大体が説明される。このことは、分子結晶が弱いファンデャパール力で結ばれていること、又ラマンスペクトルによる知見に反していない。ステアリン酸の場合にも大体同じことが云える。

鋭いストリークについては温度散乱の理論より分子間力を推定した。

X 線散漫散乱の Fourier 解析による AuCu₃ 合金の構造解析 土 井 健 治

一般に電子密度分布 $\rho(x_1, x_2)$ とその構造振幅 $A(s_1, s_2)$ との間には

$$\rho(x_1, x_2) = \iint A(s_1, s_2) \exp 2\pi i (s_1 x_1 + s_2 x_2) dx_1 dx_2 \quad (1)$$

が成立つ。ここで次のような函数 $\varphi(x_1, x_2)$ を考える。

$$\varphi_H(x_1, x_2) = \left\{ \iint A(s_1, s_2) \frac{\sin \pi a_1 (s_1 - s_1^H)}{\pi (s_1 - s_1^H)}, \frac{\sin \pi a_2 (s_2 - s_2^H)}{\pi (s_2 - s_2^H)}, \right. \\ \left. \exp 2\pi i \{ (s_1 - s_1^H \cdot x_1) + (s_2 - s_2^H \cdot x_2) \} ds_1 ds_2 \right\} \quad (2)$$

ここに (s_1^H, s_2^H) は逆格子点 $H (= hko)$ の座標である。上式は次のように変形される。

$$\varphi_H(x_1, x_2) = \left\{ \iint p(x_1', x_2') A(x_1 - x_1', x_2 - x_2') \right. \\ \left. \exp - 2\pi i (s_1^H x_1' + s_2^H x_2') dx_1' dx_2' \right\} \quad (3)$$

$$\text{ここに } A(x_1, x_2) = \left\{ \begin{array}{l} 1 \quad |x_1| < \frac{a_1}{2} \text{ 及び } |x_2| < \frac{a_2}{2} \\ 0 \quad |x_1| > \frac{a_1}{2} \text{ あるいは } |x_2| > \frac{a_2}{2} \end{array} \right\} \quad (4)$$

転移点以上で焼鈍された AuCu_3 結晶による散漫散乱強度 $\text{Idif}(s_1, s_2, 0)$ (Cowley, 1950) より、函数 $A(s_1, s_2)$ は総計的中心対称性の仮定 (Doi, 1957, 1959) のもとに次式により求められる;

$$A(s_1, s_2) = + \sqrt{\frac{I \text{ dif}(s_1, s_2, 0)}{(f_{\text{Au}} - f_{\text{Cu}})^2}} (Z_{\text{Au}} - Z_{\text{Cu}}) \quad (5)$$

ここに f, Z はそれぞれ各原子の原子構造因子及び核外電子数をあらわす。 a_1, a_2 を $[100], [010]$ 方向の単位並進とし、 H を 3 つの超格子点 $(100), (010), (110)$ にえらべば、 $\varphi_H(x_1, x_2)$ は (x_1, x_2) に中心を持つ単位胞の 3 つの独立な構造因子である。 (x_1, x_2) を適当にえらぶことにより、 $\varphi_H(x_1, x_2)$ を面心立方単位格子を (001) 上に投影して得られる 4 個の格子点上の電子数の 1 次結合として表現することができる。これにより各格子点上の電子数を、従って各格子点における Au と Cu の原子比を求めることができる。興味あることは、これより各単位胞の原子組成を求めると平均の組成よりの明らかなずれが見られることである。このことは AuCu_3 合金の無秩序相の構造が、いわゆる *anti-phase domain* の重なりとしては記述されないことを示す。

金の薄片状単結晶の螺旋成長とモワレ像

水 渡 英 二
植 田 夏

常温で作られた酸性金ゾル中の薄片状単結晶の中にはしばしば螺旋成長による階段構造を持つものが含まれている。電子顕微鏡の観察によれば結晶の大きさは $5 \sim 10 \mu$, *step* の高さは約 100 \AA , 巾は約 1μ である。従って螺旋の回転も $3 \sim 5$ 回であるが、水中に *suspend* して成長する為に、結晶を貫通した螺旋転位の両端で螺旋階段を作っている状態が明かに観察される。また殆どの結晶の薄片面上に 1000 \AA 程度の間隔のモワレ像が見られるが、これは *step* の上下の重なりに不整があり、螺旋転位軸のまわりに多少回転した様な形で重なっていると考えられ、暗視野像を用いてこの回転角を計算すると中心程大きく周囲の方が小さいが平均約 10^{-3} rad. 程度となる。又、中心に 800 \AA 程度の小孔があり、これよりバーガスベクトルの大きさを算定すると、*step* の高さと同程度となる。

Wells の網面論の構造化学への応用

新 関 暢 一

配位多面体の積み重なりとして考えられる結晶構造の中には、結晶の単位胞の一軸がその多面体の一辺の長さに等しい場合がある。その軸に平行な投影は、平面上の多角形の配列として表現される。即ち Wells の二次元網面の一つに対応する。此の網面内の“点”は配位原子の位置であり、“多角形”は中心原子の種類で定まる配位多面体の種類とその投影される方向で決められる。

Wells の網面論の結果を、網面中に存在する点の結合度が二種類以上の場合に拡張すると、

$$3h_3 + 4h_4 + \cdots + nh_n = \frac{2x}{x-2} \text{ 但し } X = qQ + rR + \cdots + \omega W$$

となる。此所で、 h_n は網面の二次元の繰返し単位中の n 角形の数、 Q, R, \dots は夫々 q -結合点、 r -結合点の数を *fraction* で表したものとす。

結晶の投影の *asymmetric unit* 中の化学式を知って上式を解くことは、その投影に対応する可能な網面を規定することになる。硫酸鉱物の中で針状晶癖を持つものについて、その解を具体的に示す。

核四極共鳴スペクトルの結晶解析への応用

森 野 米 三
外 山 正 春

核四極子 Q は、結晶中で、周囲の電場勾配 q と結合して電磁波を吸収する。この核四極共鳴 (NQR) 吸収の周波数は四極結合定数 eQq できまり、同じ核種でも結晶中の位置 (q) によって異なる。同じ核種による吸収線の数、結晶中の不等価な位置の数を与え、これから結晶の対称性を推定することができる。

吸収線は磁場を加えるとゼーマン分離を起す。分離の仕方は q の主軸と磁場の方向とによって異なるから、単結晶を用いれば、 q の主軸方向を決定できる。C—Cl 結合における Cl 原子などでは q の最大主軸は結合方向と一致し、これから、結晶中での結合方向、分子の向きなどを知ることができる。

これらの実験は比較的簡単にでき、X線による結晶解析に役立つものと思われる。塩化シアヌリル、1,3,5—トリクロロベンゼンについて、NQR の面から結晶解析を試みた結果を述べる。

LiF の塑性変形の B—B 法による観察

吉 松 満
高 良 和 武

LiF 単結晶に、劈開、圧縮、曲げ、急冷、カーボランダムの落下による衝撃による変形を加へ、表面欠陥を B—B 法によって観察した。

次に、2.3 のことについて説明する。

1) 劈開。破壊前線、場合によっては、step が表はれる。又点列 (Gilman の Rosette) が観測されることがある。粒界は一般に、一方側が鋭く、他方側で散漫なコントラストを示す。

2) 圧縮塑性変形。ごく最近、Newkirk によって、LiF の圧縮塑性変形についての観察が報告され、種々の反射面について観察し、反射強度の比較から、Burger's Vector の向きを決めた。我々も之を確かめたが、2.3 の新しい現象を確かめた。例へば、1つの方向によって、反射強度の強い線が他の方向では、F 地のそれより異状に弱くなる場合がある。これは普通の消費効果で説明出来ない。

3) カーボランダムの落下による変形。カーボランダムを適當の高さより劈開面上に落すことによつて得られた表面の変形を、Gilman が蝕凹像で観測したものを X線像で調べたが、これより Burger's Vector の向きが推定出来る。

パイロフィライトの加熱変化

中 平 光 興

OH 基を含む層構造をもった硅酸塩鉱物の加熱変化に見られる一般的特徴は、その構造変化は主として金属イオンの再編成にあり、酸素イオンによって構成される骨格はあまり大きな変化は受けないと云うことである。⁽¹⁾ 従つて原鉱物と加熱産物との間には一定の結晶学的関係をもった方位が見受けられる。長さ約1mm、幅 0.5mm のパイロフィライト単結晶を 960°C 及び 1030°C で 10 時間加熱して得たものは、前者でパイロフィライトの脱水形、後者でそれに重つてムライトの X線回折図形を示す。脱水形の構造については Bradley 及び Grim の研究があるが、⁽²⁾ その構造に於いては面共有のアルミニウム八面体が仮定され且つ Al—O の距離に約 2.5Å と云う大きな値を含んでいる。且つ又この面共有の八面体によって硅酸層と共有されている酸素の位置は著しく変化をうけ硅酸層自身の構造に大きな変化を与える。一方 960°C で得られた脱水物のワイセンベルグ写真は原鉱物のそれと比べて若干の強度変化以外には全然相違なく、原鉱物と極めて類似した構造を暗示し、Bradley—Grim の構造では之を説明し得ない。これを近似的に説明し得、且つムライトの c—軸が原鉱物の b—軸に平行である事実と矛盾しない構造としてアルミニウムの隅共有の四面体鎖をもった脱水形の構造を示し、之を中間形にスピネル相をもつカオリナイトの加熱変化⁽³⁾ と対比し、パイロフィライトに於い

てスピネル相の欠除する理由を、後者に於ける金属イオン層に対する酸素イオン層の過剰に求めた。

文 献

- (1) G.W. Brindley and M. Nakahira: Nature, 181, 1333-1334, 1958.
- (2) W.F. Bradley and R.E. Grim: Amer. Min., 36, 182-201, 1951.
- (3) G.W. Brindley and M. Nakahira: J. Amer. Ceramic Soc., 42, 311-323, 1959.

ザンソフィライトの結晶構造

定 永 岡 一
竹 内 慶 夫

雲母の多形に関する数多くの報告にもかかわらず、個々の雲母の構造についての詳細な知識は未だ曾て明らかにされていない。然しながら雲母の多形はその層間に入る陽イオンの相違に基く mica-sheet の構造の変化に関係すると思われるので、雲母の多形の原因を追求するにはその構造の詳細を明らかにしなくてはならない。

この意味において最初に解析された Xanthophyllite, $\text{CaAlMg}_2(\text{Al}_3\text{Si})\text{O}_{10}\cdot(\text{OH})_2$, に見出されたことは mica-sheet が六方晶系の対称から大巾に変形した三方晶系の対称を持っていることである。此のような対称の層については新らしい層の積み重ねの機構が考えられること、及び margarite seibertite 等一連の brittle mica の precession 写真の解析により brittle mica の多形にも mica の多形におけるような法則のあることを指摘した。

α -プロモ、シス肉桂酸の結晶構造

大 崎 健 次
G. M. J. Schmidt

α -プロモ、シス肉桂酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-CHBr-COOH}$ の結晶は日光の照射により、シス、トランス異性化を行うことは古くから知られているが、この変化が固相内で起るということは、 CHBr-COOH 群の回転としては考えにくい。ところが、著者らの研究室で現在進行中の固相反応の研究の成果から、シス型の2分子会合体が一時的に生成し、これが再び分解することによって、シス、トランスの異性化が固相内で無理なく進行するという新しいメカニズムが提案せられた。シス型結晶の構造解析の結果はこのメカニズムが可能であることを示している。

X 線回折法による相変態及び格子定数の精密自動記録装置

志 村 義 博
内 田 博
井 上 時 雄

自記X線回折装置を用いて高温状態における物質の結晶構造を研究する方法として、従来一般に用いられている方法は、試料を必要な高温度に保持する試料高温装置に装着して自記X線回折装置のゴニオメーターに取付け、試料を各段階の高温度に保持しつつX線回折を行うことによって各高温度における結晶構造を研究するものである。

しかしながらこのような段階的昇温によるX線回折によっては、例えば変態点の測定や或いは相変化の連続追跡を行おうとする場合には、操作が繁雑になるばかりでなく、変化過程の詳細を知ることが困難である上に、高精度の測定を行うのに熟練を要する等、種々の困難を伴うので、これらの困難を解決するために考案した試料温度の変化に対するX線回折図形の変化の連続記録法、及び試料温度の変化に対する格子定数変化の連続記録法について、その方法と装置の詳細を報告し、併せてこれらの方法を用いた物質の高温連続記録例も報告する。

3. 日本結晶学会創立十周年記念事業として上記記念講演会の他に Groth Institute との共催で

“Phase transition 及び anomalous dispersion” の国際シンポジウムが大阪にて 11 月上旬開催の予定であり準備がすすめられて居たが、止むを得ざる事情により中止されることに決定した。但し来年度以後にこれに代る何らかの企画が立案されつつあるので御期待を乞う次第である。

4. **International Tables for X-ray Crystallography, Vol. II, Mathematical Tables** が出版された。J. Kasper と K. Lonsdale の編集によるもので、内容は Introduction, Basic Mathematics, Crystal Geometry, Diffraction Geometry, Physics of Diffraction Methods, Fourier Synthesis, and Structure Factors, Special Topics, Miscellaneous Exponential and Trigonometric Tables, Dictionary of Crystallographic Terms for Volume II の 9 章からなっている。価格は送料共一部 £ 5.15.0 であるが、日本結晶学会会員が個人用として使用する場合は送料共一部 £ 3.10.0 で購入できる。個人用として購入希望の会員は下記まで申込み、購入申込用紙を送附する。ただし購入手続は最寄りの書店で行われたい。

5. **World Directory of Crystallographers** の第 2 版が、1960 年 8 月刊行される。結晶学研究連絡委員会では、この名簿に本会会員を記載することに決定されたので、会員諸氏には同封の questionnaire に記入の上、来る 12 月 15 日までに下記まで送附されたい。なお予約価格は一部送料共 400 円であり、これは渡辺が取りまとめて払込む予定である。御希望の方は questionnaire の上部余白の右側に希望と記入されたい。

結晶学会評議員

渡 辺 得 之 助

大阪市北区中之島 4 丁目

大阪大学理学部内

6. ダニエル・ギニエ賞について

本号別項においてお知らせした上記の賞については、その後選考委員会の審議の結果下記のように決定されたのでここにお知らせし、会員諸氏の御協力をお願いする。

選考委員会の決定事項

- 1) 候補者は日本結晶学会評議員が推薦する。
- 2) 1960 年 4 月 1 日で満 30 才に達しない人を受賞の対象とする。
- 3) 選考の対象となる論文は、被推薦者の単独名の論文、およびその内容について被推薦者が主として貢献した共著論文とする。そして、共著論文の場合は、審査の都合上、単独名で学術誌に掲載するかの如き形式で論文を作成したものを提出する。このときには、欧文の場合は *Acta Crystallographica* に掲載したと考えて 6 頁以内、日本文の場合は 8,000 字以内でこれに 1,000 語以内の欧文による *resumé* を附する。
- 4) 選考の対象となり得る論文の範囲は、広義の結晶学の範疇に属するもので、*Acta Crystallographica* に掲載し得る内容のものとする。
- 5) 推薦締切の期日は、1960 年 2 月末日とし、同日までに所定の論文は選考委員会に提出されていなければならない。

日本結晶学会定款

第1章 総 則

- 第 1 条 本会は、日本結晶学会という。
- 第 2 条 本会は、結晶学およびこれに密接に関連する学問の進歩を図ることを目的とする。
- 第 3 条 本会は、前条の目的を達成するために次の事業を行う。
1. 年会、分科会、講演会などの学術的会合を開く。
 2. 機関誌その他の出版物を刊行する。
 3. 国際結晶学連合、日本学術会議結晶学研究連絡委員会などの事業について、本会評議員会が必要と認めた事項に関する情報を会員に通知する。
 4. その他評議員会によって適当と認められたことがら。
- 第 4 条 この会則の実行に必要な細則は、評議員会の決議を経て、総会において報告されねばならない。

第2章 会 員

- 第 5 条 本会員は、正会員、賛助会員および名誉会員から成る。
- 第 6 条 正会員は、結晶学またはこれに密接に関連する学問の分野に関して学識を有し、評議員会によってその入会が適当と認められた者とする。
- 賛助会員は、本会の目的を賛助してその事業を援助する者または団体とする。名誉会員は、結晶学またはこれに密接に関連する学問の分野において功績顕著な者で、評議員会によって推薦され、総会において決定された者とする。
- 第 7 条 正会員または賛助会員として入会しようとする者または団体は、細則に定められた手続にしたがって申込み、その入会は評議員会によって決定される。
- 第 8 条 正会員は、会費年額金 500 円を前納しなければならない。
- 賛助会員は、1 口 10,000 円の納入金 1 口以上を毎年納めなければならない。
- 名誉会員は、会費を納めることを必要としない。
- 第 9 条 会員は、本会の催す各種の学術的会合に参加することができる。
- 第 10 条 会員は、機関誌に寄稿することができる。ただし、やむを得ないと認めた場合には、細則に定める編集委員長はその掲載を拒み、または改訂を要求することができる。
- 第 11 条 会員は、機関誌の配布を受ける。ただし、会費を前納しない正会員に対しては、その配布を停止する。
- 第 12 条 会員は、評議員会に対し、本会に対する希望を申し出て、その審議を求めることができる。
- 第 13 条 正会員および賛助会員は、評議員会に届け出て退会することができる。
- 第 14 条 正当な理由なくして、会費を一ヶ年以上滞納した正会員は評議員会によって退会させられる。
- 第 15 条 年度途中で退会した会員に対しては、機関誌配布の量に応じて、評議員会がその年度の会費額を決定する。

第3章 会長、評議員および幹事

- 第 16 条 本会の事業を行うために、評議員 20 名によって作られた評議員会を置く。
- 第 17 条 評議員は、細則に定める方法により、正会員中より選出される。また評議員中より、評議員の互選による会長 1 名、および会長の指名による幹事 5 名が選任される。
- 第 18 条 会長は、本会を代表し、会務を総理し、総会および評議員会を招集してその議長となる。ただし、会長事故あるときは、会長の指名する評議員の 1 人がその任務を代行する。
- 第 19 条 評議員会は、定款と細則に定められた審議事項および総会の決定した基本方針に従い運営事項を審議決定する。
- 第 20 条 幹事 5 名は、編集分担 3 名、庶務分担 1 名および会計分担 1 名より成り、評議員会の決議に基いて業務を行う。
- 第 21 条 会長および幹事の任期は 1 年とし、いずれも重任を妨げない。
評議員の任期は 2 年とし、毎年その半数が改選される。ただし、再選を妨げない。
会長、幹事および評議員の任期は、それぞれ 4 月 1 日に始まり、翌年および翌々年の 3 月 31 日に終る。
- 第 22 条 会長は、任期が終了しても、次期会長が就任するまでその職務を行う。評議員および幹事についても同じ。

第4章 総 会

- 第 23 条 総会は、正会員および賛助会員を以て組織し、毎年 1 回開いて、本会運営の基本方針を決定する。
- 第 24 条 会長は、総会開催の時所および議案を少くとも開催の 2 週間前に会員に通知しなければならない。
- 第 25 条 総会の議案は、評議員会が提出する。
- 第 26 条 総会は、正会員の $\frac{1}{10}$ の参加を以て成立する。ただし、書面によって意思を表示した正会員と、他の出席正会員に表決を委任した正会員は、出席正会員とみなす。総会の議事は、出席正会員の過半数で決め、可否同数のときは議長が決める。

第5章 会 計

- 第 27 条 本会の会計年度は、毎年 4 月 1 日に始まり、翌年 3 月 31 日を以て終る。
- 第 28 条 本会の収支決算は、評議員会の承認を得たる後、総会において公表されねばならない。

第6章 定款の変更、その他

- 第 29 条 この定款の変更は総会において決定する。
- 第 30 条 この定款に疑義を生じたときは、評議員会が判定するが、その判定は次期の総会において承認されなければならない。

付 則

- 第 1 条 この定款は、昭和 34 年 4 月 3 日よりこれを実施し、同日付を以て昭和 34 年 4 月 2 日現在の本会会則は無効となる。ただし、昭和 34 年 4 月 2 日現在の本会会長を除く評議員の中で、評議員会によって選ばれる 9 名の任期は昭和 35 年 3 月 31 日までとし、会長を含む残

り 11 名の任期は昭和 36 年 3 月 31 日までとする。

第 2 条 本会の本部を、東京都文京区本富士町一番地 東京大学理学部鉱物学教室内に置く。

日本結晶学会細則

第 1 章 正会員および賛助会員

第 1 条 本会に正会員として入会を希望する者は、本会の本部より入会申込書の配布を受け、それに所定のことがらを記入し、本会々員 2 名の紹介（署名捺印）を得て、評議員会に提出すること。

第 2 条 本会に賛助会員として入会を希望する者または団体は、本会の本部より入会申込書の配布を受け、それに所定のことがらを記入して、評議員会に提出すること。

第 3 条 会員は、細則第 4 章に定める刊行物の配布を受ける。

第 2 章 評 議 員

第 4 条 定款第 17 条に定める評議員の選出は、次の方法による。

1. 評議員会は、毎年 3 月 31 日以前に、全正会員に次期評議員候補者の推薦を求め、3 名以上の正会員によって推薦（署名捺印）された者を会員推薦候補者とする。
2. 評議員会は、計 16 名以内の評議員会推薦候補者を選出し、それらと前号の会員推薦候補者とを加えた全員を次期評議員候補者に指名する。
3. 評議員会は、指名候補者全員の氏名を全正会員に通知して選挙を求め、正会員の投票結果に従い、指名候補者中より 10 名の評議員が決定せられる。ただし、票数が同数の場合の決定は、10 名の留任評議員により行われる。

第 3 章 学術的会合

第 5 条 年会では、会員の研究報告、およびそれらに関する討論を行う。
分科会では、特定の分野での会員の研究報告、およびそれらに関する討論を行う。
年会、分科会その他の講演会では、本会で依頼した講演を行うことがある。

第 6 条 年会は、年 2 回開き、分科会その他の講演会は、随時開く、評議員会は、それらの期日、開催地、また分野などを決定し、全会員に予告する。

第 4 章 刊 行 物

第 7 条 本会は、機関誌として、日本結晶学会誌（以下「会誌」という）を、4 ヶ月に 1 回一定の日に発行する。

第 8 条 会誌には、総合報告、研究報告、解説、学界の話題、研究余話、論文目録、本会記事、会告、会員名簿などを掲載する。

第 9 条 会誌に研究報告その他を掲載しようと思う会員は、その原稿を細則第 10 条に定める、それぞれの編集委員長に提出する。

第 5 章 特別委員会

第 10 条 本会に、編集担当幹事 1 名を委員長とする会誌編集委員会、その他の特別委員会を置く、各々の特別委員会は、それぞれ別に設ける規定に従って運営される。

第七回応用物理学関係連合講演会

日本結晶学会は例年の如く来春他学会と連合にて連合講演会を開催いたしますので、講演御希望の方は下記の要領にて当学会あて御申込み下さい。

1. 会場 東京大学工学部三号館
2. 会期 昭和35年3月31日(木)～4月3日(日)
3. 講演申込
締切 35年1月28日(木)午後4時迄厳守
申込用紙 官製ハガキ又は同一の大きさの厚紙(一題目一枚、アブストラクトを附ける)

記載事項

- A. 希望講演分野(分類表参照)
- B. 題目(幻灯要不要)
- C. 希望講演時間
- D. 講演者名(研究場所略記、連名の場合は登壇者氏名の左肩に○をつける)
- E. 内容抄録(分類の参考程度)
- F. 予稿原稿用紙送附先、ハガキの表に住所氏名を鮮明に記すこと

注意

1. ハガキの裏面に短い辺を縦軸にとって、左横書きにする
 2. 希望講演分野は、ハガキの最上部右側に書き□でかこむこと
 3. 幻灯の大きさは35mmに限る
 4. 一人の講演申込数が多過ぎる場合はプログラム編集委員会で制限することがある
 5. 講演時間は日程の都合で短縮することがある
4. 予稿集 オフセット(写真版)
一題目一頁(原稿用紙一枚)
締切、2月20日(講演申込者には原稿用紙を送ります)

シンポジウム

日本結晶学会は上記と併行して、下記の如く2つのシンポジウムを行ひますが、このシンポジウムに講演御希望の方は、準備の都合がありますので上記3の要領にて正式に講演申込をされる前に12月25日まで当学会あてに講演希望の旨をハガキにて御連絡下さい

シンポジウム題目

1. 結晶及び分子の熱振動
2. 格子不整(“格子不整グループ”と共催)

講演分野分類表

A. 応用力学(粉体・塑性・音), B. 熱, C. 光, D. 電磁気(ミリ波・放電を含む), E. 原子核・放射線(アイソトープ, トレーサー, 加速度装置, 原子炉関係を含む), F. 応用物性(I)(高分子・塑性・表面物理・金属・結晶成長・其他), G. 応用物性(II)(半導体・誘電体・磁性体), H. 電子線・X線(電子顕微鏡・結晶解析・回折), I. 測定技術(真空技術・一般計測・工業計測・自動制御・計算機・質量分析), J. 其他

日本結晶学会

会 評 議 員	長 藤 伊 柿 水 田 藤	原 藤 木 渡 中 原	武 貞 二 英 憲 武	夫 市 郎 二 三 夫	上 桐 須 仁 三 定 三 竹	田 山 藤 田 宅 永 宅 内 慶	良 良 俊 勇 静 一 静 慶	二 一 男 勇 雄 一 雄 夫(兼)	大 定 高 西 森	崎 永 木 山 野	健 兩 佐 善 米	次 一 知 次 三	小 篠 竹 原 渡	川 田 内 田 辺	四 軍 慶 準 得	郎 治 夫 平 之助
幹 事	庶 編	務 集														
名 譽 會 員	中 村 清	二														
前 會 長	故 西 川 正 治	(昭和 25—27)														
	伊 藤 貞 市	(昭和 28—30)														
	仁 田 勇	(昭和 30—32)														

創刊号編集委員

委 員 長	三 宅 静 雄		
委 員	定 永 兩 一	高 木 佐 知 夫	
	竹 内 慶 夫	渡 辺 得 之 助	

日本結晶学会誌 創刊号 (第1巻 第1及び2号合併)

昭和34年11月30日 印刷
昭和34年12月1日 発行

発行所

日本結晶学会

東京都文京区本富士町東京大学理学部鉱物学教室内
振替口座 東京 138977

発行者

竹内慶夫

印刷所

第一印刷株式会社
東京都新宿区西大久保 1-459

